

SÉRIE A, N° 3093

N° D'ORDRE :

3965

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

FRANÇOISE GAUDEMAR-BARDONE

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MONOCÉTONES ET
DICÉTONES ALLÉNIQUES ET ACÉTYLÉNIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 17 avril 1958 devant la Commission d'examen.

MM. PRÉVOST *Président.*

NORMANT..... } *Examineurs.*

BARCHEWITZ..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1958

SÉRIE A, N° 3093

N° D'ORDRE :

3965

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

FRANÇOISE GAUDEMAR-BARDONE

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MONOCÉTONES ET
DICÉTONES ALLÉNIQUES ET ACÉTYLÉNIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 17 avril 1958 devant la Commission d'examen.

MM. PRÉVOST *Président.*

NORMANT..... } *Examineurs.*

BARCHEWITZ..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1958



Doyen J. PÉRÈS

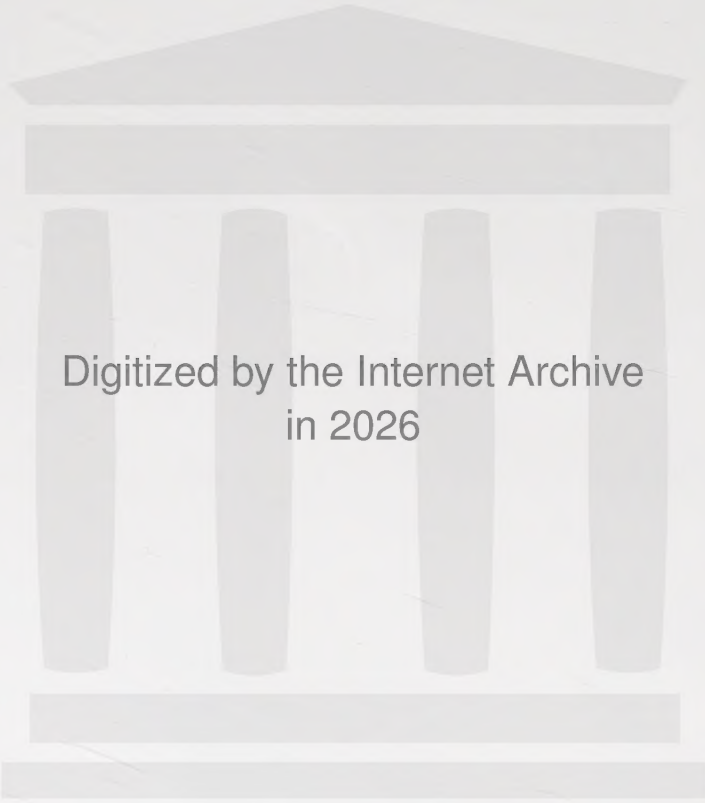
PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale	DESTOUCHES		Théories physiques.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	M. PRUVOST	T	Géologie.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	HOCART	T	Minéralogie.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
LAUGIER	T	Physiologie générale.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	MAY		Biologie animale (P.C.B.)
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	FELDMANN		Biologie (P.C.B.).
J. BURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	GUINIER	T	Physique (P.C.B.).
PLANTEFOL	T	Botanique.	JOST	T	Biologie (P.C.B.).
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	PORTET	T	Calcul des probabilités.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	SCHWARTZ	T	Méthode mathématique de la Physique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	MALAVARD	T	Aviation.
WYART	T	Minéralogie.	BRIELOT	T	Calcul différentiel.
TEISSIER	T	Zoologie.	NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
MANGENOT	T	Biologie végétale.	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	BUYAT	T	Botanique (E.N.S.).
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.	DUGÉC	T	Statistiques mathématiques.
PIVEAU	T	Géologie.	GELOSO		Chimie (S.P.C.N.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	SOLLAIRAC	T	Psychophysiologie.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	ULRICH	T	Physiologie végétale.
LAFLETTE	T	Chimie générale.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
FAVARD	T	Mécanique générale.	KIRDMANN	T	Théories chimiques.
COLOMBE	T	Physique du Globe.	CHADEFAUD		Botanique.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.)	DESTRIAU		Physique (M.P.C.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	M ^{lle} LE BRETON		Physiologie générale.
P. DRACH	T	Zoologie.	SALEM		Mathématiques générales.
KASTLER	T	Physique.	LELONG	T	Mathématiques générales.
EPHRAÏM	T	Génétique.	DEVILLERS		Anatomie et Histologie comparées.
WUMSER	T	Biol. physico-chimique.	FRIEDEMANN	T	Topologie algébrique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	FRANÇOIS	T	Physique (M.P.C.).
GAUTHIER	T	Biologie végétale (P.C.B.)	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
LUCAS	T	Recherches physiques.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	PISOT	T	Calcul des probabilités.
ARNULF	T	Optique appliquée.	E. ROCH		Géologie.
MAX MORAND	T	Physique.	SCHATZMANN		Astrophysique
SOULET	T	Physique.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	ZAMANSKY	T	Mathém. générales.
DANJON	T	Astronomie.	JOJOT	T	Physique nucléaire et radioactivité.
LAPORTE	T	Chimie biologique.	LENNUIER		Physique (P.C.B.).
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	RIZET		Génétique.
PETIT	T	Biologie maritime.	M ^{me} TONNELAT		Théories physiques.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	DIXMIER		Mathématiques (M.P.C.)
GALLIEN	T	Embryologie.	SOUCRAY		Chimie (P.C.B.).
FICHBORN	T	Biologie végétale (P.C.B.)	AIGRAIN		Physique (P.C.B.).
DE COGNAC		Biologie végétale (P.C.B.)	BRUSSET		Chimie (P.C.B.).
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	M. LEVY		Physique théorique.
THELLIER	T	Physique du Globe.	LE NORMANT	T	Physiologie.
L'HÉRIETIER	T	Génétique.	M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.
GUYOT	T	Radioélectricité.	M ^{me} HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.).
PONCIN	T	Mécanique des fluides.	PLAUX		Chimie (P.C.B.).
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	BRUN		Mécanique expérimentale des fluides.
QOULET	T	Chimie organique.	LEDERER		Chimie biologique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	M ^{me} DEBREIL-JACQ- TIN		Mathématiques,
CHAMPELIER	T	Chimie macromoléculaire.	M ^{me} LELONG - FER- RAND		Mathématiques (E.N.S.).
GUYILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	BELLAIR		Géologie (S.P.C.N.).
JUNG	T	Pétrographie.	COTTE	T	Physique (M.P.C.).
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	J. DUBOIS		Chimie.
WIEMANN	T	Chimie organ. structurale.	LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).
			LE ROLLAND		Mécanique des fluides.
			MICHEL		Chimie (P.C.B.).
			OLMER	T	Chimie énergétique générale.

Secrétaire Général CH. MONIER

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CH. PRÉVOST

Expression de très respectueuse reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

J'exprime ma profonde reconnaissance à M. le Professeur Prévost qui a inspiré ce travail, qui a bien voulu me guider dans mes recherches et me prodiguer de si précieux conseils.

Je remercie Mlle Chauvelier pour l'intérêt constant qu'elle a porté à mon travail et pour la bienveillance qu'elle m'a témoignée.

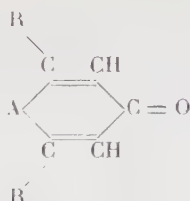
Je tiens enfin à remercier le C. N. R. S. grâce auquel j'ai pu poursuivre ces recherches dans les meilleures conditions, M. Henry, à l'obligance duquel je dois les spectres infrarouges, et tous mes camarades de laboratoire qui m'ont toujours apporté une aide amicale et efficace.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MONOCÉTONES ET DICÉTONES ALLÉNIQUES ET ACÉTYLÉNIQUES

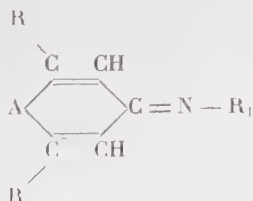
Par FRANÇOISE GAUDEMAR-BARDONE

INTRODUCTION

L'idée première de ce travail était de généraliser l'addition sur les cétones α α' diacétyléniques de réactifs portant deux hydrogènes mobiles sur le même atome, ouvrant ainsi un nouvel accès aux hétérocycles :



On pouvait espérer étendre la condensation aux dérivés azotés de ces cétones diacétyléniques et atteindre ainsi des hétérocycles encore inconnus (*) :



Ces espoirs ont été couronnés d'un succès partiel : l'obtention d'imino-pyrones. Par contre des méthodes détournées ont permis de préparer pour la première fois de nouveaux hétérocycles.

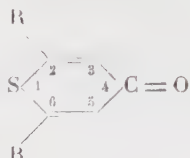
(*) La lettre A représente différents atomes : oxygène, soufre ou azote une fois substitué. Il est bien entendu que ces atomes font partie du cycle.

Il nous est alors apparu que la synthèse des intermédiaires posait des problèmes plus intéressants que le but initial du travail.

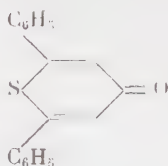
En particulier la condensation des amides N disubstitués avec les magnésiens α -acétyléniques devait se révéler comme une curieuse réaction complexe impliquant des transpositions nouvelles et difficilement prévisibles, et apportant une contribution importante à la connaissance des fonctions α -alléniques.

PARTIE THÉORIQUE

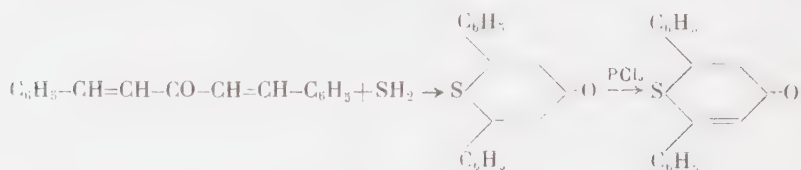
Les thio-1 pyrones-4 disubstituées symétriques :



sont connues depuis longtemps. En effet, dès 1925, Arndt et Natchwey ⁽¹⁾ préparaient la diphenyl-2-6 thio-1 pyrone-4 :



par déshydrogénation, au moyen du pentachlorure de phosphore, de la diphenyl-2-6 thiopyrannone ; cette dernière provenait de l'addition de l'hydrogène sulfuré sur la dibenzalacétone :

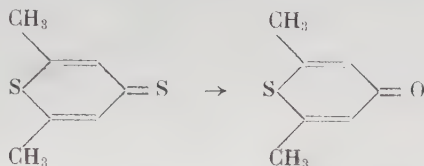


Quelques années plus tard ⁽²⁾ ils obtenaient la diméthyl-2-6 thio-1

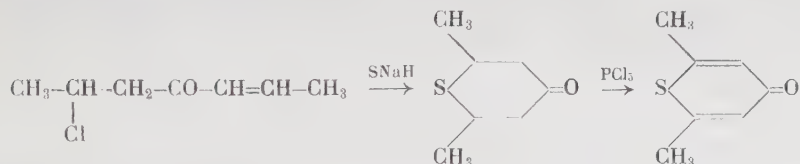
⁽¹⁾ ARNDT et NATCHWEY, *Ber.*, 1925, **58**, 1633.

ARNDT, SCHWARTZ, MARTIUS et ARON, *Chem. Abst.*, 1948, **42**, 4178.

pyrone-4 en désulfurant, par le chlorure mercurique, la diméthyl-2-6 dithio-pyrone-4 :

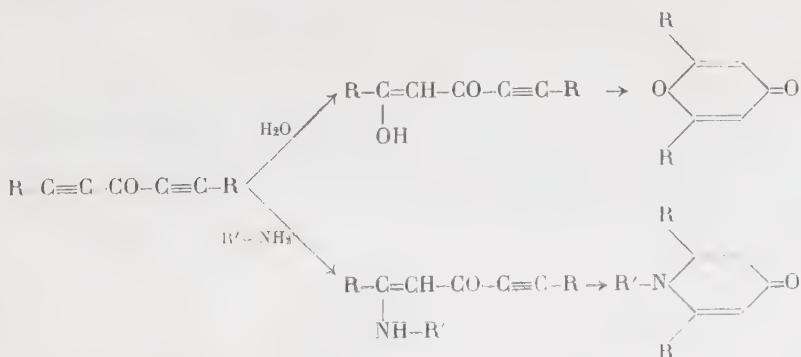


Plus récemment, Rolla et ses collaborateurs ⁽³⁾ reprenant les travaux d'Arndt, réalisèrent la synthèse de cette thio-1 pyrone-4 à partir de la β -chloropropyl-propénylecétone ; cette dernière est cyclisée par le sulfhydrate de sodium en diméthyl-2-6 thiopyrannone qui est ensuite déshydrogénée en diméthyl-2-6 thio-1 pyrone-4 :



Nous avons cherché à obtenir ces thio-1 pyrones-4 d'une façon plus directe, en faisant réagir l'hydrogène sulfuré sur la bisphénéthynylcétone $\text{C}_6\text{H}_5\text{---C}\equiv\text{C---CO---C}\equiv\text{C---C}_6\text{H}_5$ et sur la dipropynylcétone $\text{CH}_3\text{---C}\equiv\text{C---CO---C}\equiv\text{C---CH}_3$.

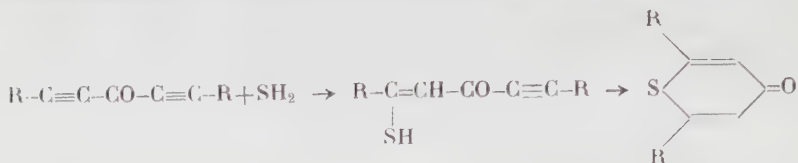
J. Chauvelier ⁽⁴⁾ a montré que les cétones $\alpha\text{--}\alpha'$ diacétyléniques possèdent des propriétés additives remarquables ; en particulier elles fixent l'eau et les amines non tertiaires pour conduire, par des intermédiaires isolés ou non, respectivement aux γ -pyrones et aux γ -pyridones :



⁽³⁾ M. ROLLA, M. SANESI et G. TRAVERSO, *Ann. di Chimica*, 1952, **42**, 673.

⁽⁴⁾ J. CHAUVELIER, *Ann. Chim.*, 1948, **3**, 395.

Nous pouvions donc espérer réussir l'addition de l'hydrogène sulfuré sur ces cétones, afin d'atteindre les isologues sulfurés des pyrones :



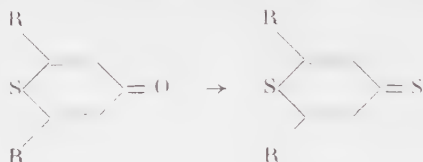
Notre hypothèse s'est révélée exacte : l'hydrogène sulfuré s'additionne à la bisphényl-éthynylcétone et à la dipropynylcétone en engendrant respectivement les diphenyl-2-6 et diméthyl-2-6 thio-1 pyrones-4 dont les points de fusion correspondent à ceux indiqués dans la littérature ⁽⁵⁾.

En raison de la faible basicité de l'hydrogène sulfuré, la réaction n'a pas lieu à température et pression ordinaires (*). Il est nécessaire d'opérer à chaud dans un autoclave, la cétone ayant été préalablement dissoute dans l'alcool absolu saturé d'hydrogène sulfuré.

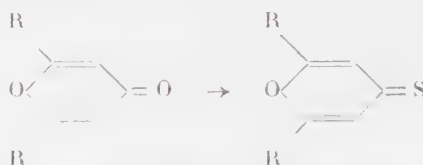
Le rendement en diméthyl-2-6 thio-1-pyrone-4 peut atteindre 90 p. 100 à partir de la dipropynylcétone. Après recristallisation dans le cyclohexane, cette thio-pyrone est incolore et fond à 104°.

Dans le cas de la bisphényl-éthynylcétone la purification de la diphenyl-2-6 thio-1 pyrone-4 est plus laborieuse ; pour cette raison, le rendement ne dépasse pas 55 à 60 p. 100.

A la suite de ce travail, nous nous sommes proposé la préparation de dithiopyrones-4 en substituant dans les thio-1 pyrones-4 correspondantes l'oxygène du groupe carbonyle par un atome de soufre :



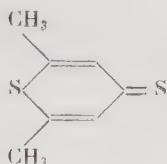
Il était logique d'envisager le pentasulfure de phosphore comme agent de substitution ; en effet Arndt et ses collaborateurs ont utilisé avec succès ce réactif pour passer des pyrones-2-6 disubstituées aux thiones pyrones correspondantes :



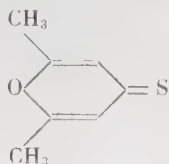
J. Chauvclier a trouvé en effet que la condensation des cétones α - α' -diacétyléniques sur une amine est d'autant plus difficile que cette dernière est moins basique.

(5) F. BARDONE, C. R., 1954, **238**, 1716.

Nos essais sont restés négatifs sur la diphenyl-2-6 thio-1 pyrone-4 ; cette dernière semble se polymériser et nous n'avons pu mettre en évidence la formation de dithio-pyrone-4 attendue. Par contre, la diméthyl-2-6 thio-1 pyrone-4, en solution dans le benzène, réagit très lentement et à chaud sur le pentasulfure de phosphore ; il en résulte la diméthyl-2-6 dithio-pyrone-4 :

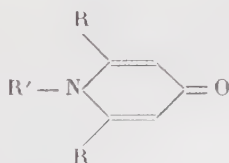


identique à celle décrite dans la littérature⁽²⁾ (Arndt l'avait obtenue en remplaçant l'oxygène de la diméthyl-2-6 thione pyrone :



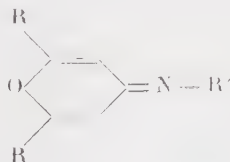
par un atome de soufre).

Eugagée dans la voie des hétérocycles de même nature que les pyridones :



mais dans lesquels le groupement N—R' et l'atome d'oxygène sont remplacés l'un et l'autre par un atome de soufre, il nous a semblé intéressant de poursuivre nos recherches dans ce domaine.

C'est pourquoi nous avons pensé à réaliser la synthèse d'une nouvelle série d'hétérocycles :



dans lesquels il y a permutation du groupement N—R' avec l'atome

(d'ailleurs préparé directement par synthèse) qui aurait dû normalement se former si le corps de départ avait été la dicétone acétylénique attendue.

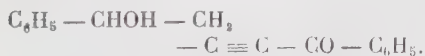
Nous avons alors pensé qu'une seule des deux fonctions alcools du diphényl-1-5 pentyne-2 diol-1-5 avait été oxydée et que l'intermédiaire isolé était un cétol.

En effet, cet intermédiaire présente à la fois les caractères d'une cétone et ceux d'un alcool :

— d'une part il en dérive une phénylhydrazone et un pyrazole obtenu directement de la semi-carbazide ou de l'hydrazine (nous n'avons jamais pu isoler la semi-carbazone ou l'hydrazone car ils se cyclisent immédiatement en pyrazole) ;

— d'autre part il engendre une phényluréthane.

Comme il est normal d'admettre que la fonction alcool située en α de la triple liaison a été oxydée la première, nous avons attribué à cet intermédiaire la formule de la diphényl-1-5 pentyne-2 ol-1 one-5 :



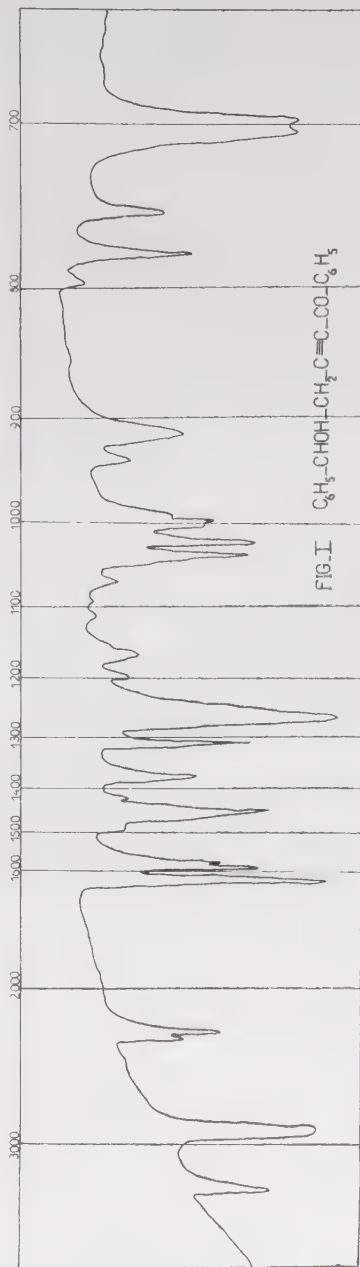
Sa structure a été confirmée par l'étude de son spectre infra-rouge (fig. 1). Ce dernier présente :

— une bande à $3\,370\text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la fonction alcool ;

— deux bandes à $2\,219\text{ cm}^{-1}$ et $2\,245\text{ cm}^{-1}$ spécifiques de l'enchaînement acétylénique bisubstitué ;

— et, enfin, une bande à $1\,640\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la fonction cétone.

Ce cétole n'ayant jamais été signalé dans la littérature nous en avons fait une étude assez détaillée.

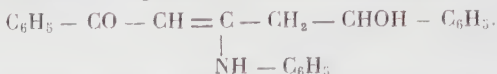


C'est un corps solide, incolore lorsqu'il est pur, et très difficile à cristalliser en raison de sa température de fusion peu élevée : $F : 54^{\circ}$.

Son hydrogénation conduit au cétol saturé correspondant :

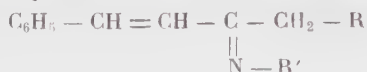


Il possède des propriétés additives comparables à celles des cétones α acétyléniques ⁽¹⁰⁾. En effet, il additionne facilement un certain nombre d'amines non tertiaires. Par exemple, chauffé avec une solution d'aniline dans le benzène il engendre un amino-éthylénique :



Nous avons préparé à partir des composés de ce type les dérivés caractéristiques de la fonction cétone.

Ces amino-éthyléniques sont relativement instables. Un chauffage prolongé dans le benzène rigoureusement anhydre les transforme, avec départ d'acide benzoïque, en imine de la cétone correspondante :

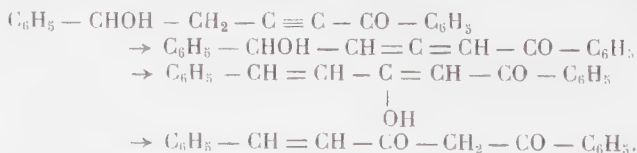


Traités, soit à chaud, soit à froid, par les acides étendus (sulfurique, chlorhydrique, ou acétique) ils engendrent, avec libération de l'amine, un solide jaune en tous points identique à celui qui prend naissance lorsqu'on cherche à hydrolyser la diphenyl-1-5 pentyne-2 ol-1 one-5 $C_6H_5 - CHOH - CH_2 - C \equiv C - CO - C_6H_5$ par ces mêmes acides.

Ce produit nous a longtemps intriguée, il fond à 111° , l'analyse et la détermination de son poids moléculaire montrent qu'il est isomère du cétole de départ; de plus il réagit avec le chlorhydrate d'hydroxylamine; enfin, il donne les réactions caractéristiques des énoles. Il nous paraissait difficile de lui attribuer une formule. Ce n'est qu'à la lumière des recherches ultérieures qu'il a été possible de résoudre ce problème. Il s'agit simplement de l' ω -cinnamoyl-acétophénone :



résultant de l'isomérisation du diphenyl-1-5 pentyne-2 ol-1 one-5, sous l'influence des acides, en cétole allénique (*) qui subit ensuite une transposition allylique selon le schéma :

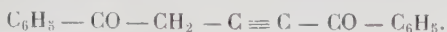


(10) ANDRÉ, *Thèse Paris*, 1912.

(*) Le cétole allénique n'a jamais pu être isolé.

En effet le produit à identifier ne présente aucune dépression de son point de fusion lorsqu'on le mélange avec un échantillon d' ω -cinnamoyl-acétophénone préparé à cet effet par une méthode décrite dans la littérature ⁽¹¹⁾.

En possession de la diphenyl-1-5 pentyne-2 ol-1 one-5 il devait être relativement facile de passer à la dicétone cherchée :



Or, l'expérience a montré qu'il en était tout autrement. Les difficultés rencontrées au cours de cette seconde étape de la préparation furent nombreuses et longtemps nos recherches dans cette voie restèrent infructueuses.

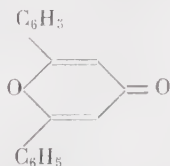
Tout d'abord l'oxydation acéto-chromique, à chaud ou à froid, entraîne la résinification du cétol acétylénique.

Nous avons alors fait appel à un agent chimique plus doux : l'isopropylate d'aluminium employé selon la technique d'Oppenauer. Ici encore nos essais restèrent négatifs. En opérant avec de l'isopropylate fraîchement distillé, et en présence d'acétone et de benzène rigoureusement anhydre, le cétol ne réagit pas, même après un chauffage très prolongé.

C'est alors que nous avons eu connaissance d'un mémoire signalant l'oxydation sulfo-chromique du phénylpropargylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$ en phénylpropargylcétone $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$ ⁽¹²⁾. Cette préparation résolvait un problème analogue au nôtre puisque dans les deux cas il s'agissait d'oxyder une fonction alcool située en β d'une triple liaison. Nous avons donc aussitôt appliqué la technique indiquée à la diphenyl 1-5 pentyne-2 ol-1 one-5. Nos premières expériences furent tout aussi infructueuses qu'avec le mélange acéto-chromique. Mais, à force de varier les conditions expérimentales, nous sommes enfin parvenue à isoler un produit cristallisé différent du cétol de départ.

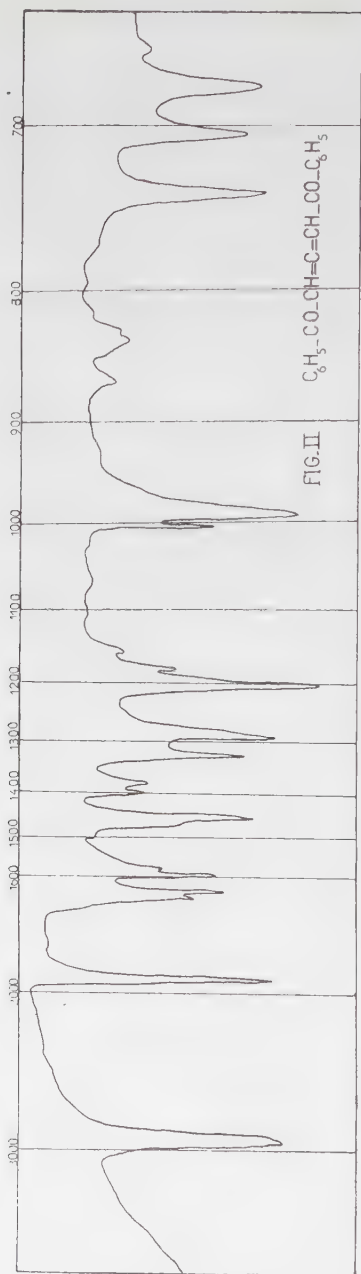
Nous exposerons dans la partie expérimentale tous les détails de l'opération, qu'il est nécessaire de suivre scrupuleusement pour mener à bien cette oxydation.

Le produit ainsi formé est un solide jaune pâle qui fond à 84°. Son analyse correspond à celle de la dicétone cherchée. Hydrolysé à chaud par l'acide sulfurique il se cyclise en diphenyl-2-6 γ -pyrone (Rendement : 40 p. 100) :



⁽¹¹⁾ H. HILMESCH, *Ber.*, 1914, **47**, 116.

⁽¹²⁾ HENBEST, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 4356.



propriété que possèdent également les dicétones α -acétyléniques ⁽¹³⁾ et les cétones α - α' diacétyléniques ⁽⁴⁾.

D'après ces premiers résultats, nous pouvions attribuer à ce corps la formule de la diphényl-1-5 pentyne-2 dione-1-5 :



Cependant nous avons préféré avoir une confirmation de sa structure acétylénique par une étude infra-rouge. Cette dernière s'est révélée des plus fructueuses. En effet aucune cétone allénique n'avait jamais été signalée ; l'existence d'une telle association de fonction pouvait être mise en doute jusqu'au jour où la spectrographie infra-rouge l'a incontestablement révélée ⁽¹⁴⁾.

Le spectre infra-rouge (fig. 2) ne présente aucune bande dans la région des triples liaisons bisubstituées comprise entre 2 200 et 2 300 cm^{-1} mais possède seulement une bande unique et très intense à 1 942 cm^{-1} . Deux hypothèses étaient alors possibles :

1° Abaissement considérable de la fréquence $-\text{C} \equiv \text{C}-$ en raison de la très forte conjugaison de la molécule.

2° Présence d'un enchaînement caractérisé à 1 942 cm^{-1} . La première de ces hypothèses était facile à vérifier. Il suffisait en effet de comparer ce spectre à celui d'une cétone de conjugaison très voisine. Dans ce but nous avons préparé la phényl-1 butyne-2 one $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$ ^(*) ; si notre hypothèse était exacte, la fréquence acétylénique de cette cétone aurait dû être fortement abaissée. Or nous les avons

⁽¹³⁾ RICHEMAN, *J. Chem. Soc.*, 1908, **93**, 431.

⁽¹⁴⁾ F. BARDONE-GAUDEMAR, *C. R.*, 1956, **242**, 3471.

^(*) Cette cétone a été préparée par condensation du N-N-diméthylbenzamide sur le magnésien du propyne.

trouvées à 2 209 et 2 245 cm^{-1} . L'abaissement n'est guère que d'une vingtaine d'unités et la bande à 1 942 cm^{-1} (200 unités en dessous) ne peut pas être attribuée à une triple liaison.

Une seule hypothèse reste donc valable : comme dans notre cas, il ne peut y avoir qu'une seule structure allénique, la dicétone résultant de l'oxydation sulfochromique de la diphenyl-1-5 pentyne-2 ol-1 one-5 n'est autre que le dibenzoyl-allène :



Une telle structure doit être due à un réarrangement prototropique de la dicétone acétylénique très instable du fait de la dissymétrie de la molécule. Il ne nous a en effet jamais été possible d'isoler l'intermédiaire acétylénique. Nous n'en excluons toutefois pas l'existence ; le rendement de l'oxydation n'est que de 65 p. 100 et à côté du dibenzoyl-allène nous avons obtenu, en quantité non négligeable, une huile noirâtre (*) dont nous avons pu extraire des cristaux orangés sur lesquels nous reviendrons plus loin.

Le dibenzoyl-allène est un corps très fragile. Il brunit rapidement avec le temps, mais sans changement de structure. Sous l'effet de la chaleur il se résinifie lentement, ce qui rend sa purification délicate et nécessite l'emploi d'un solvant de cristallisation à bas point d'ébullition (c'est l'éther anhydre qui nous a donné le meilleur résultat).

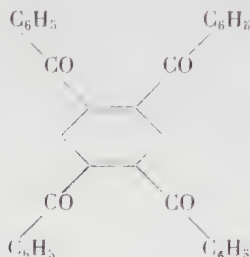
Le dibenzoyl-allène subit facilement des modifications profondes. Un simple chauffage dans l'alcool le transforme en une résine dont il est toutefois possible d'extraire une petite quantité de cristaux orangés. Ces derniers, identiques à ceux que nous avons signalés plus haut, peuvent être préparés avec un meilleur rendement (quantitatif) en laissant évaporer à température ambiante une solution acétonique de dibenzoyl-allène. Ce produit de transformation est peu soluble dans la plupart des solvants organiques ; recristallisé de l'alcool il fond à 204°. Son analyse correspond à la formule brute du dibenzoyl-allène : $(\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2)_n$, et une détermination de poids moléculaire permet d'attribuer à n la valeur 2. Le spectre infra-rouge présente deux bandes cétoniques mais ne montre aucune absorption dans les régions acétylénique ou allénique.

Nous avons tenu compte de ces maigres renseignements : point de fusion élevé, donc formule vraisemblablement symétrique, spectre infra-rouge peu concluant, pour essayer d'établir la constitution du dimère.

Le maintien de la fonction cétone, que l'étude chimique confirmera, incite à voir une polymérisation sur le système allénique, et nous avons

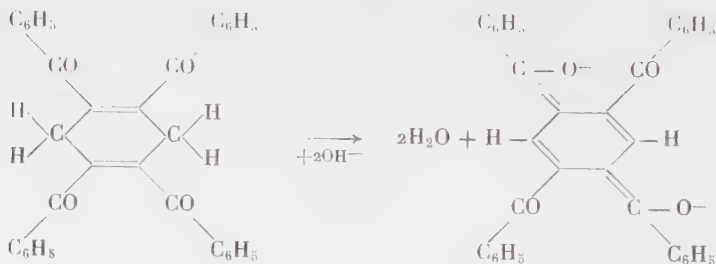
(*) En plus de ces cristaux orangés, l'huile contient peut-être un peu de dicétone acétylénique.

pensé que la formule du tétrabenzoyl-1-2-4-5 dihydro-3-6 benzène :



correspondait bien à une telle cyclisation entre deux groupes allènes, accompagnée toutefois de migration d'atomes d'hydrogène. Evidemment une telle dimérisation des alléniques n'a jamais été signalée, mais les carbonyles peuvent fort bien être responsables de cette réaction insolite.

Quoi qu'il en soit, nous nous sommes efforcée d'apporter des arguments à la formule proposée. Le composé, orangé, et dont les solutions alcooliques sont à peine colorées, se colore en rouge vif dès que l'on passe en milieu nettement alcalin et le phénomène est parfaitement réversible. Evidemment, la formule I permet d'envisager une double énolisation :



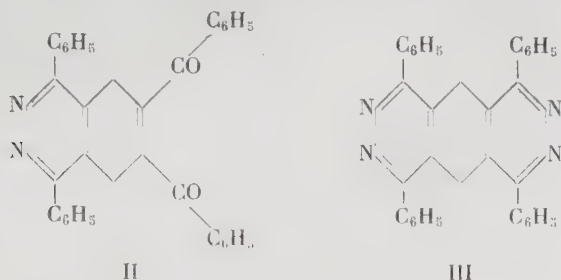
et la constitution de l'ion énol appelle une profonde coloration, ne serait-ce que du fait de la haute mésomérie qu'il implique, la place des liaisons doubles et celle des charges négatives étant arbitraires.

La formule I fait du dimère un composé deux fois γ -dicétonique : on peut dès lors prévoir que l'hydrazine conduira à une double cyclisation, d'autant plus facile que la double liaison du noyau cyclohexadiénique permettra l'aromatisation des cycles ainsi créés.

De fait, l'hydrazine en défaut conduit à une azine ($C_{34}H_{24}O_2N_2$), solide jaune fondant à 164° et, en excès, à une diazine ($C_{34}H_{24}N_4$) jaune également, fondant à 238° .

Si la formule I est exacte, ces azines seraient respectivement le

dibenzoyl-6-7 dihydro-5-8 aza-2-3 naphtalène (II) et le tétraphényl-1-4-5-8 dihydro-9-10 diaza-2-3-6-7 anthracène (III) :



Bien que nous possédions peu de composés de références, les propriétés spectroscopiques des deux azines ne semblent pas en contradiction avec celles prévues pour des constitutions représentées par II et III.

Malheureusement toutes nos tentatives pour aromatiser le dimère, soit par oxydation ménagée, soit par déshydrogénation, ont échoué jusqu'ici, alors que la formule I semblerait très favorable à un départ de H_2 , sinon spontané, du moins très facile. Il est vrai que nous pouvons difficilement prévoir l'influence des groupes CO dans cette aromatisation éventuelle.

L'obtention du dibenzoyl-allène à la place de la diphenyl-1-5 pentyne-2 dione-1-5 attendue n'empêcha pas la préparation des iminopyrones puisque la dicétone allénique montra des propriétés additives analogues à celles qu'il était logique d'envisager pour son isomère acétylénique.

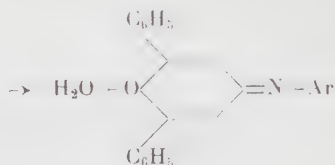
Nous avons tout d'abord cherché à condenser sur le dibenzoyl-allène l'ammoniac et diverses amines primaires aliphatiques. Dans tous les cas étudiés nos essais ont été négatifs. Lorsque la dicétone est ajoutée à une solution alcoolique d'ammoniac, de méthylamine ou d'isopropylamine, le mélange noircit fortement et il précipite des cristaux de tétrabenzoyl-1-2-4-5 dihydro-3-6 benzène, la quasi-totalité de la cétone s'étant dimérisée. De même en opérant au voisinage de 0° et en présence d'un grand excès d'alcool, le résultat est tout à fait analogue. Il faut certainement attribuer au caractère franchement basique de l'amine cette tendance à la dimérisation.

Par contre, nous n'avons eu aucune difficulté à fixer les amines primaires aromatiques sur le dibenzoyl-allène. L'addition se fait dès la température ordinaire par simple agitation des deux réactifs en solution alcoolique. L'échauffement est très modéré et les rendements sont excellents.

Une étude chimique et infra-rouge de ces produits nous a permis de leur attribuer la structure dicétonique suivante :



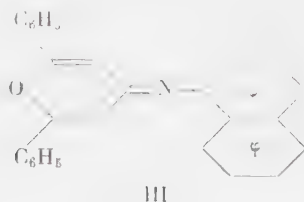
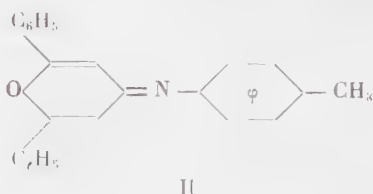
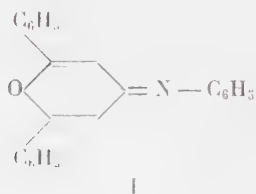
La cyclisation en iminopyrones selon le schéma ci-dessous ne se produit qu'à haute température :



Nos premières expériences réalisées à l'ébullition dans le benzène ou le xylène, ont été négatives. Des essais systématiques, avec différents solvants, ont montré que la réaction n'avait pas lieu au-dessous de 150° et que le produit était entièrement résinifié au-dessus de 200°. Il nous a donc fallu faire choix d'un solvant dont la température d'ébullition soit comprise entre ces deux limites.

C'est la décaline qui nous a donné le meilleur résultat. Le temps de chauffage est variable suivant l'amine. Le rendement ne dépasse jamais 50 p. 100.

Nous avons ainsi préparé les iminopyrones correspondant à l'aniline (I), à la paratoluidine (II) et à l' α -naphtylamine (III) :

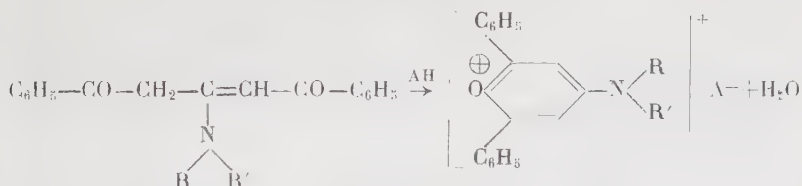


Ce sont des corps solides qui, recristallisés du cyclohexane, sont jaunes, la nuance évoluant du jaune très clair dans le cas de l'aniline, au jaune brun dans le cas de l' α -naphtylamine. Très stables vis-à-vis des acides, ils n'ont pu être transformés, avec libération de l'amine, en diphényl-2-6 γ -pyrone.

À la suite de ce travail, nous avons cherché à savoir si les amines secondaires étaient susceptibles de donner elles aussi des produits d'addition.

La monométhylaniline et la diphénylamine se condensent lentement avec le dibenzoyl-allène avec formation de corps jaunes physiquement comparables à ceux engendrés à partir des amines primaires. Avec la pipéridine il se forme toujours, à côté du produit attendu, un peu de tétrabenzoyl-1-2-4-5 dihydro-3-6 benzène. Nous discuterons la structure de ces corps jaunes après avoir étudié leurs propriétés.

Sous le seul effet de la chaleur ils ne peuvent évidemment subir de cyclisation spontanée; nous avons pensé pouvoir la réaliser en milieu acétique, par l'acide chlorhydrique ou perchlorique. Dans de telles conditions, il y a effectivement élimination d'une molécule d'eau et formation de sels de pyrylium correspondants (*) :



dans lesquels successivement :

$\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ (à partir de la diphénylamine),

$\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ (à partir de la monométhylaniline),

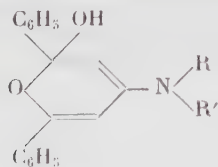
$\text{R} = \text{R}' = \text{C}_5\text{H}_{10}$ (à partir de la pipéridine).

Ces sels sont plus ou moins colorés suivant la nature de l'amine; incolores dans le cas de la pipéridine, ils sont franchement jaunes dans le cas de la diphénylamine. Les chlorures sont recristallisés dans un milieu d'eau et de dioxane, les perchlorates dans l'alcool pur ou aqueux. Traités par une solution de carbonate de potassium ils redonnent le produit de départ, ce qui tend à montrer que le composé d'addition est bien la pseudobase du sel de pyrylium correspondant.

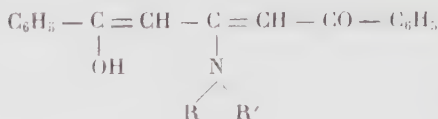
Cette pseudobase peut théoriquement exister sous trois formes : la

*) Nous représenterons le noyau pyrylium par le schéma $\left[\text{O}^+ \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \text{R} \\ \diagdown \text{R}' \end{smallmatrix} \right]^+$ la charge $\oplus$ n'ayant pas la prétention d'exclure une mésomérie ionique.

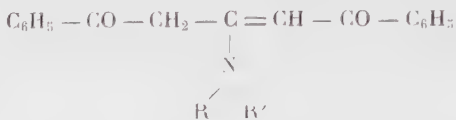
forme pyranol (I), la forme énolique (II), la forme dicétonique (III) :



I

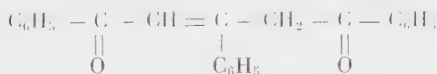


II



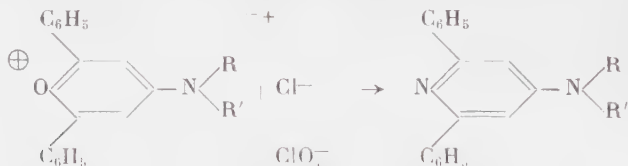
III

L'analyse infra-rouge est en faveur de la forme dicétonique. Ce résultat est en accord avec les travaux de Berson ⁽¹⁵⁾ sur la pseudobase du cation triphényl-2-4-6 pyrylium dans lesquels l'auteur concluait lui-même à la prédominance de la forme dicétonique :



Récemment, M. Siemiatycki ⁽¹⁶⁾ a trouvé dans la même série des résultats tout à fait analogues.

Ces sels de pyrylium, sous l'influence d'une solution aqueuse ou hydroalcoolique de carbonate d'ammonium, sont rapidement transformés à chaud en pyridines correspondantes :



Nous avons ainsi obtenu de nouvelles pyridines.

Le dibenzoyl-allène nous permet d'envisager l'existence des monocétones alléniques. Nous avons donc cherché à en réaliser la synthèse car elles nous paraissent d'autant plus intéressantes que nous pouvions les comparer aux cétones α -acétyléniques dont les propriétés additives sont connues depuis longtemps.

⁽¹⁵⁾ J. A. BERSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 359.

⁽¹⁶⁾ M. SIEMIATYCKI, *Ann. Chim.*, 1957, **2**, 189.

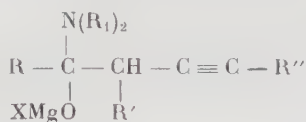
Nous avons songé à opposer les amides dialcylés à l'azote, du type $R-CO-N(R_1)_2$, aux magnésiens α -acétyléniques $R'-CH-C\equiv C-R''$.



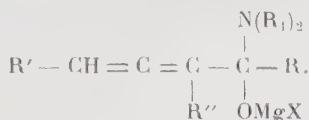
Une telle réaction était susceptible d'engendrer la cétone α -allénique correspondante par transposition propargylique ⁽⁸⁾.

En effet, l'ion mésomère $R'-CH \overset{\varepsilon-}{=} \overset{?}{C} \overset{\varepsilon'-}{\equiv} C-R''$ peut réagir par l'un ou l'autre de ses pôles négatifs ⁽⁸⁾ :

— la réaction normale conduit au complexe :



— la transposition propargylique à la forme allénique :

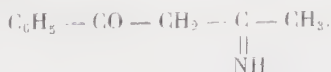


L'un ou l'autre de ces complexes perd $\text{MgXN}(R_1)_2$, cette élimination ayant lieu, soit au cours de la réaction, soit à l'hydrolyse ; cette question n'a pas été résolue, mais, de toute façon, le résultat est le même : obtention d'un mélange de cétone allénique et acétylénique.

En premier lieu, nous avons fait réagir le N-N-diméthylbenzamide sur le bromure de propargylmagnésium. De nombreux essais, opérés à différentes températures, ne nous ont jamais permis d'obtenir la phényl-propargyl-cétone ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$) ou la phényl-allényl-cétone ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$) attendues. De plus, le résultat de la condensation est fonction de l'agent d'hydrolyse utilisé. Si cette dernière est réalisée à l'aide d'acides sulfurique ou chlorhydrique dilué nous isolons de la benzoylacétone :



Par contre l'emploi du chlorure d'ammonium conduit à la benzoylacétonimine :



Malheureusement ces premières expériences ne permettent pas de conclure à l'existence d'une transposition propargylique et à la formation de la phényl-allényl-cétone puisque l'une ou l'autre des cétones

envisagées conduisent, par addition de l'eau ou de l'ammoniac, à des produits identiques.

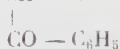
Nous avons bien cherché la solution de cette question par l'étude infra-rouge du complexe intermédiaire (*), mais les difficultés expérimentales ne nous ont pas permis de mener à bien cette étude.

Il convient cependant de signaler deux arguments en faveur de la formation de la phényl-allényl-cétone :

la phényl-propargyl-cétone (préparée directement par oxydation sulfo-chromique de l'alcool phénylpropargylique) est stable et bien cristallisée. De plus, elle ne s'hydrate pas à froid en présence d'une solution sulfurique à 30 p. 100.

Nous avons alors songé à résoudre ce problème en substituant au bromure de propargyle l'un de ses homologues $R - CHBr - C \equiv CH$. Les deux cétones éventuelles sont :

l'une ramifiée $R - CH - C \equiv CH$



l'autre linéaire $R - CH = C = CH - CO - C_6H_5$

et les composés d'hydratation parfaitement différenciés.

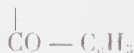
L'expérience à partir du bromo-3 butyne-1 ($CH_3 - CHBr - C \equiv CH$) met en évidence l'existence d'une transposition propargylique sans toutefois nous permettre de conclure à un mécanisme unique. Nous avons pu, en effet, caractériser à côté d'une quantité importante de résine :

l' ω propionyl acétophénone $C_6H_5 - CO - CH_2 - CO - CH_2 - CH_3$ et la phényl-1 pentadiène-2-3 one $C_6H_5 - CO - CH = C = CH - CH_3$.

Le spectre infra-rouge du mélange présente une bande à 3472 cm^{-1} (forme énolique de la dicétone), une bande très large vers 1630 cm^{-1} (caractéristique de la structure β -cétonique) et une bande à 1953 cm^{-1} (spécifique de l'enchaînement allénique). De plus l' ω -propionylacétophénone a été identifié par son sel de cuivre (17).

Nous n'avons pu malheureusement isoler la cétone allénique à l'état pur car elle se polymérise en majeure partie à la distillation.

Nous avons alors pensé que les bromures α - α' disubstitués : $R - C \equiv C - CHBr - R'$ pouvaient peut-être engendrer des cétones α -alléniques plus stables : $R - C = C = CH - R'$.

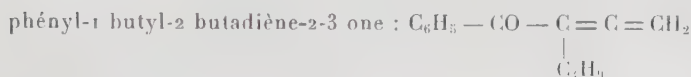
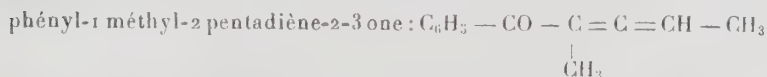
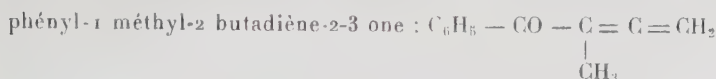


C'est pourquoi nous avons opposé successivement :

- le bromo-1 butyne-2 : $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{Br}$ ⁽¹⁸⁾ ;
 — le bromo-3 pentyne-2 : $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CHBr} - \text{CH}_3$ ⁽⁸⁾ ;
 et le bromo-1 heptyne-2 : $\text{C}_4\text{H}_9 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{Br}$ ⁽¹⁹⁾

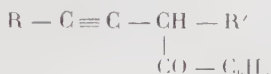
au N-N-diméthylbenzamide.

Dans tous les cas, les cétones alléniques correspondantes :



ont été obtenues (*) plus ou moins facilement, mais toujours avec des rendements acceptables (de 30 à 50 p. 100).

Des trois isomères acétyléniques :



seule l' ω -propynyl acétophénone : $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$ a pu être isolée ; elle est facilement séparée de son isomère allénique par distillation. Dans les deux autres cas, la formation de résidus importants peut s'expliquer par la polymérisation des cétones acétyléniques.

Ce sont les premiers exemples de monocétones alléniques ⁽²⁰⁾ ⁽²¹⁾ ⁽²²⁾.

A l'exception de la phényl-1 méthyl-2 pentadiène-2-3 one qui cristallise vers 17° , ces cétones sont liquides. Fraîchement préparées, elles sont légèrement jaunâtres, mais brunissent rapidement. Leur tendance à la polymérisation est grande, aussi est-il indispensable de les conserver à la glacière.

Par hydrogénation catalytique à température ordinaire (nickel de Raney) il est facile de passer aux cétones saturées correspondantes.

Les acides étendus les hydrolysent rapidement en β -dicétones saturées.

* Wotiz et ses collaborateurs ont publié en février 1957 la préparation d'une cétone allénique.

(¹⁸) A. D. PETROV et G. I. NIKISHIN, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1953, 93, 164952.

(¹⁹) J. H. WOTIZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 1639.

(²⁰) F. BARDONE-GAUDEMAR, *C. R.*, 1956, 243, 1895.

(²¹) J. H. WOTIZ et D. E. MANGUSO, *J. Org. Chem.*, 1957, 207, 22.

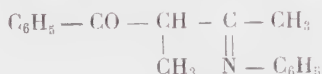
(²²) M. BERTRAND, *C. R.*, 1957, 244, 1790.

Leurs dinitro-2-1 phénylhydrazones se font normalement; nous n'avons pu, par contre, obtenir les semicarbazones (il se forme toujours le produit de condensation de deux molécules de semicarbazide).

Enfin, le spectre infra-rouge de chacune de ces cétones présente une bande forte au voisinage de 1950 cm^{-1} , région spécifique de l'enchaînement allénique.

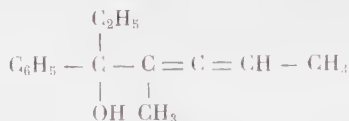
Poursuivant l'étude des propriétés chimiques de ces cétones α -alléniques, nous nous sommes plus particulièrement attachée à leur addition aux amines, leur action sur les magnésiens et les lithiens, leur réduction par l'hydrure double d'aluminium et de lithium ou par l'isopropylate d'aluminium.

Tandis que les cétones α -acétyléniques additionnent les amines avec une extrême facilité il n'en est plus de même pour ces cétones alléniques. En effet, l'aniline en solution dans l'alcool bouillant, à pression ordinaire, demeure sans action sur la phényl-1 méthyl 2 pentadiène-2-3 one et la phényl-1 butyl-2 butadiène 2-3 one, même après un temps de chauffage très prolongé. Dans le cas de la phényl-1 méthyl-2 butadiène 2-3 one et dans les mêmes conditions, la réaction est extrêmement lente; il en résulte un produit jaune pâle auquel l'analyse chimique et l'étude infra-rouge permettent d'attribuer la formule :

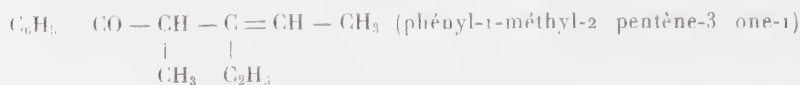


Dans les expériences suivantes nos essais ont porté sur la phényl-1 méthyl-2 pentadiène 2-3 one en raison de la facilité de sa préparation.

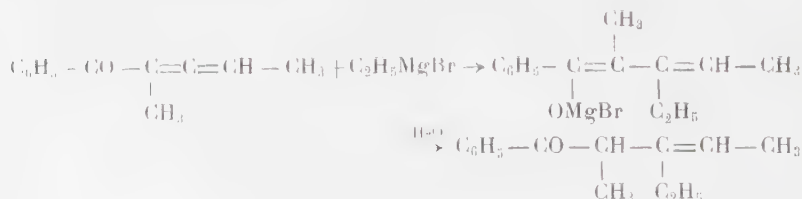
Nous avons été surpris de constater que le bromure d'éthylmagnésium réagit anormalement avec la phényl-1 méthyl-2 pentadiène-2-3 one : il y a en effet formation, non pas de carbinol tertiaire :



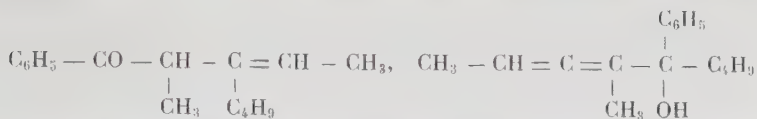
normalement attendu, mais uniquement d'une cétone β -éthylénique :



Il est facile d'expliquer ce phénomène par une addition en 1-4 :

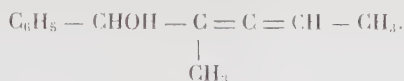


Par contre, avec le chlorure de butyl lithium le phénomène de Kholer n'est plus prépondérant. La réaction conduit au mélange de cétone et d'alcool :



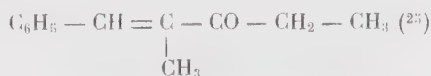
identifié par analyse chimique et spectrographie infra-rouge. Il ne nous a pas été possible dans ce cas d'isoler l'un ou l'autre de ces produits à l'état rigoureusement pur.

La littérature ne mentionnant qu'un seul exemple d'alcool α -allénique, l'heptadiène-1-2 ol-4 : $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{CHOH} - \text{CH} = \text{C} = \text{CH}_2$ (²³), il nous a paru intéressant de chercher à réduire la phényl-1 méthyl-2 penta-diène-2-3 one en alcool correspondant (²⁴) :



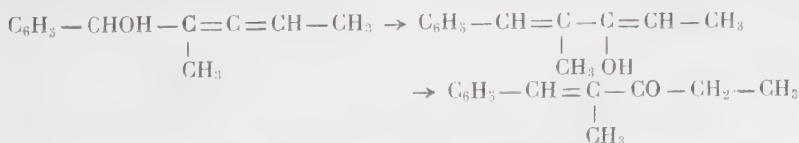
Deux réactifs permettaient d'envisager un tel résultat sans toucher aux doubles liaisons : l'isopropylate d'aluminium et l'hydrure double d'aluminium et de lithium.

Le premier n'a pas permis de préparer l'alcool attendu. Il se forme une cétone (isomère de l'alcool cherché) dont la dinitro-2-4 phényl-hydrazone est identique à celle de la méthyl-2 phényl-1 pentène-1 one-3 :



(le point de fusion du mélange n'est pas abaissé et les spectres infra-rouges sont superposables).

Il est possible d'expliquer ce phénomène par la formation éventuelle de l'alcool allénique qui, en milieu acide, subit une transposition allylique selon le schéma :



Le second réactif (l'hydrure double d'aluminium et de lithium) conduit à des résultats variables suivant les conditions opératoires.

(²³) W. D. CELMER et I. A. SALOMONS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 3430.

(²⁴) F. BARDONE-GAUDEMAR, *C. R.*, 1957, **245**, 324.

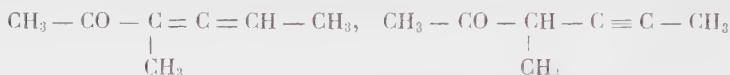
(²⁵) VORLÄNDER, A., 1897, **294**, 296.

L'alcool allénique obtenu est souillé de quantités plus ou moins importantes de cétone de départ et de méthyl-2 phényl-1 pentène-1 one-3. Une simple extraction à l'amidure de sodium dans l'éther permet d'obtenir l'alcool pur.

Ce dernier est facilement isomérisé sous l'influence des acides. Il est, par exemple, rapidement transformé en méthyl-2 phényl-1 pentène-1 one-3 par une courte ébullition avec quelques gouttes d'acide ortho-phosphorique. De même traité dans l'éthanol par la dinitro-2-4 phénylhydrazine en présence de 5 p. 100 environ d'acide sulfurique, il abandonne lentement des cristaux de la dinitro-2-4 phénylhydrazone de la cétone précédente.

Après avoir obtenu des cétones aromatiques α -alléniques il était logique d'étendre la méthode de préparation à la série aliphatique. C'est pourquoi nous avons substitué le N-N-diéthylacétamide au N-N-diméthylbenzamide.

Dans le seul cas étudié, bromo-3 pentyne-2, la réaction a bien lieu avec transposition propargylique, mais le rendement en mélange des deux cétones :



est très mauvais ; il est d'autre part extrêmement difficile de les séparer par distillation.

A la suite de cet échec, la difficulté d'accès aux bromures α -acétyléniques de départ ne justifiait pas la poursuite de ces expériences.

Nous avons enfin cherché à appliquer aux aldéhydes α -alléniques (²⁶), encore très peu connus, la méthode de préparation utilisée dans le cas des cétones α -alléniques. Il suffisait alors de substituer le N-N-diméthylformamide au N-N-diméthylbenzamide.

Nos expériences ont été réalisées à partir du bromo-3 pentyne-2 ; la réaction conduit bien à un mélange d'acétylénique et d'allénique .



normalement attendu. Mais les rendements sont extrêmement mauvais et la fragilité de ces produits en interdit toute séparation.

Remarque. — Reprenant ce travail à partir du bromure de propargyle nous n'avons pu isoler le mélange d'aldéhyde, mais la transposition propargylique a été mise en évidence par spectrographie infra-rouge des dinitro-2-4 phénylhydrazones.

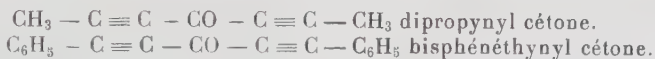
²⁶ FAVORSKY et TIKHOLOMOV, *J. gen. Chem. Moscow*, 1940, **40**, 1501

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

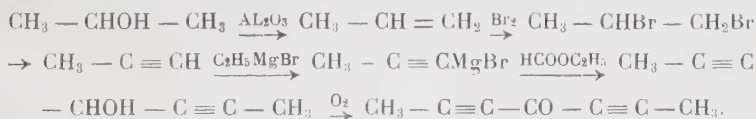
Addition de l'hydrogène sulfuré
sur les cétones α - α' diacétyléniques.

¹⁰ **Matières premières.** — Nous avons préparé deux cétones α - α' diacétyléniques :



Toutes deux avaient été obtenues par Liang⁽²⁷⁾ en oxydant les alcools correspondants ; ces derniers avaient été décrits par Jositch et ses collaborateurs⁽²⁸⁾. Elles ont fait récemment l'objet d'une très longue étude⁽⁴⁾. Aussi, nous n'en rappellerons qu'assez brièvement la préparation.

DIPROPYNYL CÉTONE. — Nous avons effectué la série d'opérations suivante :



L'apparition du propylène sur le marché nous permet ultérieurement d'atteindre le dibromure beaucoup plus rapidement.

Le rendement en propyne, à partir du dibromure de propylène et de la potasse butylique, ne dépasse guère 70 p. 100. Le magnésien est préparé selon la méthode mise au point par Ch. Prévost et ses collaborateurs : le gaz, préalablement séché sur le chlorure de calcium, barbote bulle à bulle dans le bromure d'éthylmagnésium. Un réfrigérant à neige carbonique permet de faire rétrograder le propyne tandis que l'éthane s'élimine. Ce dispositif rend possible en quelques heures la préparation de plusieurs molécules du magnésien acétylénique sans perte de matières premières.

La condensation est faite avec un défaut de formiate d'éthyle, en refroidissant modérément ; après destruction de l'alcoolate mixte, les solutions sont claires et peu souillées d'impuretés. Une fois les traitements habituels terminés, le dipropynyl carbinol est séparé avec un rendement de 90 p. 100.

²⁷ LIANG, *Bull. Soc.*, 1933, **53**, 44.

⁽²⁸⁾ JOSITCH et LEBEDEV, *J. Soc. Phys. Russe*, 1910, **42**, 1494.

Une oxydation chromique, dans l'acide acétique glacial, à une température ne dépassant pas 40°, conduit à la dipropynylcétone (Rendement : 80 p. 100).

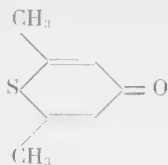
BISPHEÑÉTHYNYL CÉTONE. — La méthode de préparation est analogue à la précédente, mais le carbure de départ est le phénylacétylène. Celui-ci est obtenu facilement à partir du bromure de styrolène en éliminant une première molécule d'acide bromhydrique par l'éthylate de sodium, puis une seconde molécule par la potasse alcoolique (¹). Le rendement par rapport au styrolène est de 72 p. 100. La réaction du formiate d'éthyle en défaut sur le magnésien du phénylacétylène permet d'atteindre le bisphénéthynyl carbinol avec un rendement de 80 p. 100.

Au cours de l'oxydation du carbinol en bisphénéthynyl cétone nous avons remarqué que lorsque l'opération est réalisée dans l'acétone, avec le minimum d'acide acétique et à une température ne dépassant pas 5°, le rendement est considérablement amélioré. Il nous a été possible, dans ces conditions, de l'élever jusqu'à 80 p. 100.

2° Thio-1 pyrones-4. — La méthode de préparation proposée ici est relativement plus rapide que celles utilisées par Arndt et ses collaborateurs. Il suffit en effet de combiner l'hydrogène sulfuré à la dipropynylcétone et à la bisphénéthynyl cétone pour avoir directement la diméthyl-2-6 thio-1 pyrone-4 ou la diphényl-2-6 thio-1 pyrone-4.

PRÉPARATION DE LA DIMÉTHYL-2-6 THIO-1 PYRONE-4 :

Diméthyl-2-6 thia-1 cyclohexacarbadène-2-5 one-4 :



1 g de dipropynyl cétone est dissous dans 25 cm³ d'alcool absolu saturé d'hydrogène sulfuré (ce qui représente un grand excès de réactif). Le tube contenant le mélange est refroidi au voisinage de — 50°, puis scellé à la lampe avec précaution. Il est ensuite chauffé à l'autoclave très progressivement, pendant une heure, et à une température ne dépassant pas 90°.

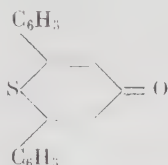
Après refroidissement à — 50° et ouverture du tube, l'hydrogène sulfuré en excès est chassé sous vide ; la solution est nettement colorée. Par lente évaporation de l'alcool des aiguilles noirâtres se déposent. Ces aiguilles sont lavées à l'éther de pétrole chaud pour éliminer les traces de dipropynyl cétone qui n'a pas réagi et ensuite recristallisées dans le cyclohexane. Après trois cristallisations successives dans ce solvant, la diméthyl-2-6 thio-1 pyrone 4 est obtenue, pratiquement incolore. F : 104°, Rendement : 90 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 60,17; H, 5,82; S, 22,04. — *Calc.* : C, 60,00; H, 5,71; S, 22,85.

Masse moléculaire par cryoscopie dans le benzène : 164; théorie : 140.

PRÉPARATION DE LA DIPHÉNYL-2-6 THIO-1 PYRONE-4 :

Diphényl-2-6 thia-1 cyclohexacarbadène-2-5 one-4



La technique préparatoire est très voisine de la précédente. Il est préférable toutefois d'opérer sur des quantités légèrement inférieures, en raison de la faible solubilité de la bisphénéthynyl cétone dans l'alcool (nous n'avons jamais réalisé la réaction sur plus de 0,750 g). D'autre part, la température de l'autoclave doit être maintenue entre 100° et 105°; il ne faut pas dépasser cette limite supérieure, au-dessus de laquelle le produit se résinifie.

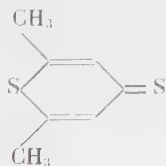
Le mélange, après réaction, est très fortement coloré. Après élimination de l'alcool sous vide le résidu, masse goudronneuse noirâtre, est chauffé un long moment avec du cyclohexane. Le produit intéressant passe alors en solution et l'évaporation du solvant laisse une poudre jaune qui n'est autre que la diphényl-2-6 thio-1 pyrone-4 attendue. Recristallisée dans la ligroïne, elle fond à 133°. Le rendement est médiocre, une partie du produit restant inclus dans la masse goudronneuse. Rendement : 50 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 77,02; H, 4,65; S, 12,15. — *Calc.* : C, 77,27; H, 4,55; S, 12,12.

Masse moléculaire par cryoscopie dans le benzène : 285; théorie : 264.

3° **Dithio-pyrones-4.** — Comme nous l'avons indiqué dans la partie théorique, la transformation de la diphényl-2-6 thio-1 pyrone-4 en diphényl-2-6 dithio-pyrone-4 n'a pu être réalisée. Nous ne décrirons donc que la préparation de la diméthyl-2-6 dithio-pyrone-4 :

Diméthyl-2-6 thio-γ thione-pyrone :



2 g de diméthyl-2-6 thio-1 pyrone-4 dissous dans 30 cm³ de benzène sont agités avec un grand excès de pentasulfure de phosphore. Il ne se produit aucune réaction à la température ordinaire. Le mélange réactionnel est alors chauffé au bain-marie, tout en maintenant une légère agitation. La réaction se déclenche lentement et la diméthyl-2-6 thio-1 pyrone-4 n'a complètement réagi qu'au bout de 7 heures de chauffage.

Après filtration de la solution benzénique fortement colorée en violet, et évaporation du solvant, un résidu brun rouge se dépose ; il en est extrait par l'eau bouillante 1,500 g d'une poudre rouge, beaucoup moins soluble que la thio-1 pyrone-4. Cristallisée dans l'éther de pétrole puis le cyclohexane, cette poudre donne des aiguilles rouge foncé qui fondent à 115°.

Abandonnée à l'air, la diméthyl-2-6 dithio-pyrone-4 ne tarde pas à bleuir, probablement par suite d'une oxydation. Rendement : 68 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 53,66 ; H, 5,16 ; S, 41,61 — Calc : C. 53,84 ; H, 5,13. S, 41,03.

Masse moléculaire par cryoscopie dans le benzène 164 ; théorie 156.

CHAPITRE II

Le dibenzoyl-allène, ses réactions d'addition sur les amines primaires et secondaires : iminopyrones, sels de pyrylium et pyridines correspondants.

1° *Matières premières.* — Le diphényl-1-5 pentyne-2 diol-1-5 :



a été obtenu selon la méthode de Gaudemar⁽⁷⁾ (8), par condensation de l'aldéhyde benzoïque sur le dimagnésien du bromure de propargyle :



Nous avons donc été amenée, au début de ce travail, à préparer successivement : le bromure de propargyle, son magnésien, puis son dimagnésien.

BROMURE DE PROPARGYLE $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{Br}$. — Nous avons utilisé la méthode de Kirmann⁽²⁾ : estérification de l'alcool propargylique par

^{2°)} KIRMAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 39, 698.

le tribromure de phosphore en présence de pyridine. L'alcool employé est le produit technique à 98 p. 100. Le tribromure de phosphore est préparé par action du brome sur le phosphore rouge en suspension dans le tétrachlorure de carbone. La pyridine est préalablement séchée sur potasse.

Mode opératoire. — Se reporter aux références 29 et 8.

BROMURE DE PROPARGYLMAGNÉSIUM $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{MgBr}$. — L'opération s'effectue dans un ballon équipé d'un agitateur central, d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un dispositif permettant un balayage constant d'azote.

Le magnésium, recouvert d'une petite quantité d'éther anhydre, est additionné d'une trace de chlorure mercurique et de quelques grammes de bromure de propargyle. Après un court temps de chauffage, la réaction se déclenche vivement. Le bromure de propargyle, dilué dans quatre fois son poids d'éther anhydre, est alors introduit goutte à goutte. Le ballon est refroidi par de l'eau glacée de façon à maintenir la température du mélange réactionnel au voisinage de 20°. Lorsque le magnésium a complètement disparu le réactif s'utilise comme un magnésien ordinaire.

DIMAGNÉSIE $\text{MgBr} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{MgBr}$. — L'appareillage est identique à celui décrit précédemment. Le bromure d'éthylmagnésium fraîchement préparé est introduit assez rapidement dans le bromure de propargyl magnésium. Le milieu est maintenu au voisinage de 20°. La plus grande partie de l'éthane se dégage et le magnésien se sépare sous forme d'une couche huileuse. La préparation est abandonnée quelques heures à la température ambiante; puis une brève ébullition suffit à éliminer les dernières traces d'éthane.

Condensation de l'aldéhyde benzoïque. — Elle s'effectue au voisinage de 0°. L'aldéhyde benzoïque, dilué dans son volume d'éther anhydre, est additionné goutte à goutte au dimagnésien. Après quelques heures d'agitation vigoureuse, le mélange réactionnel est chauffé 1 heure à la température d'ébullition de l'éther. L'alcoolate est ensuite détruit par la glace et l'acide chlorhydrique dilué, puis le glycol est extrait à l'éther. Après les traitements habituels de la phase éthérée, le diphenyl-1-5 pentyne-2 diol-1-5 est isolé avec un rendement de 50 p. 100. Nous n'avons pas cherché à séparer les deux diastéréoisomères⁽⁸⁾ et à les oxyder séparément. Le glycol utilisé dans les opérations ultérieures a simplement été recristallisé deux fois dans le benzène.

2° *Diphényl-1-5 pentyne-2 ol-5 one-1* $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$:



PRÉPARATION. — Dans un ballon muni d'une agitation et d'un thermomètre, 31,5 g (0,125 mol) de diphényl-1-5 pentyne-2 diol-1-5 sont dissous dans 550 cm³ d'acétone (préalablement séchée sur chlorure de calcium et purifiée sur permanganate de potassium). L'ensemble est refroidi à 0°; 12 g (0,125 mol + 50 p. 100) d'anhydride chromique en solution dans un mélange de 75 cm³ d'acide acétique glacial et de 6 cm³ d'eau distillée sont ajoutés goutte à goutte, le débit étant réglé de telle façon que la température reste au voisinage de 0°. L'addition terminée, le mélange est abandonné toute une nuit à la glacière; 200 cm³ d'éther sont ensuite introduits et le tout est jeté sur une grande quantité d'eau. Une fois la décantation terminée la phase aqueuse est éliminée. La solution étherée est lavée plusieurs fois, d'abord à l'eau, puis au bicarbonate de sodium pour éliminer entièrement l'acide acétique: elle est enfin séchée sur sulfate de sodium. L'éther est chassé sous vide afin d'éviter tout chauffage. Le résidu, une épaisse huile brune, est abandonné à la cristallisation. Celle-ci est très longue: il est même bon de l'amorcer en grattant énergiquement les parois du cristalliseur. Le cétole se prend alors en une masse très dure d'où il est impossible d'extraire une liqueur mère. On récupère ainsi 25 g d'un produit qui, bien que fortement coloré, fond sensiblement au même point qu'après purification: 53° au lieu de 54°. Le rendement de cette oxydation est de 80 p. 100.

La recristallisation de la diphényl-1-5 pentyne-2 ol-5 one-1 est difficile en raison de son point de fusion relativement bas et de sa très grande solubilité dans la plupart des solvants organiques. Après en avoir essayé un grand nombre, le meilleur résultat nous a été fourni par le mélange éther anhydre-éther de pétrole (1 3, 2 3) (*). Une fois la purification effectuée, le cétole se présente sous forme de minces feuillets incolores fondant à 54°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 81,64; H, 5,59. — *Calc.* : C, 81,60; H, 5,60.

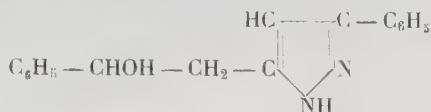
DÉRIVÉS CARACTÉRISTIQUES. — a) *Phénylhydrazone* : C₂₃H₂₀ON₂ :

Sa préparation n'offre aucune difficulté: 0,500 g (2/1 000 mol) de cétole dissous dans 20 cm³ d'acide acétique glacial est additionné à 0,500 g (2/1 000 mol) de phénylhydrazine en solution dans 5 cm³ d'acide acétique aqueux. Au bout de quelques heures il précipite une quantité importante de feuillets jaune pâle; ceux-ci fondent à 113°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 8,36. — *Calc.* : N, 8,23.

* La recristallisation s'accompagne d'une perte de matière très sensible (le rendement peut descendre jusqu'à 50 p. 100). C'est pourquoi nous avons généralement utilisé le cétole brut dans les réactions ultérieures.

b) *Pyrazole* : $C_{17}H_{16}ON_2$:



Il se forme par ébullition d'une solution alcoolique de cétol avec une solution aqueuse :

soit de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium,
soit d'hydrazine.

Les réactifs sont utilisés en quantité stœchiométrique. Le précipité blanc qui apparaît au refroidissement est essoré et recristallisé dans l'alcool. F : 189°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 10,53. — Calc. : N, 10,66.

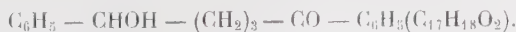
c) *Phényluréthane* : $C_{24}H_{19}O_3N$:

En abandonnant à la température ordinaire et dans un flacon bien bouché 0,500 g (2/1 000 mol) de cétol et 1 g (8/1 000 mol) d'isocyanate de phényl dans la ligroïne, il se dépose au bout de deux jours des feuillets incolores qui, recristallisés dans l'essence, fondent à 111°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 3,73. — Calc. : N, 3,79.

HYDROGÉNATION. — 2 g (8/1 000 mol) de diphényl-1-5 pentyne-2 ol-5 one-1 dissous dans 75 cm³ d'alcool absolu sont hydrogénés sur nickel de Raney, à température et pression ordinaires : en 55 minutes environ il y a absorption de 400 cm³ d'hydrogène (2 mol par mol d'accepteur). Sur platine de Vavon et dans l'acétate d'éthyle la même quantité d'hydrogène est fixée en 115 minutes.

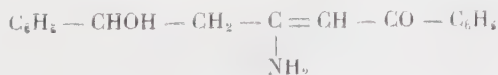
Dans les deux cas le produit final est la diphényl-1-5 pentane ol-1 one-5 :



Recristallisé dans l'alcool il est incolore et fond à 74°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 80,33 ; H, 6,97. — Calc. : C, 80,31 ; H, 7,08.

CONDENSATION AVEC L'AMMONIAC ET L'ANILINE. — a) *Action de l'ammoniac*. — Composé d'addition : amino-3 diphényl-1-5 pentène-3 ol-1 one-5 $C_{17}H_{17}O_2N$:

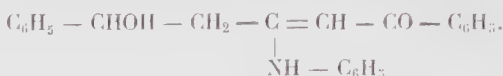


A 5 cm³ d'une solution alcoolique saturée d'ammoniac est ajouté à température ordinaire 1 g (4/1 000 mol) de cétol. Le mélange est agité

quelques instants puis abandonné une nuit. Des cristaux (très légèrement jaunes) se déposent; recristallisés dans le benzène ils fondent à 107°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 76,49; H, 6,42; N, 5,42. — Calc. : C, 76,40; H, 6,36; N, 5,24.

b) *Action de l'aniline.* — Composé d'addition : phénylamino-3 diphényl-1-5 pentène-2 ol-1 one-5 $C_{23}H_{21}O_2N$:



1 g (4/1 000 mol) de cétole est dissous dans 10 cm³ de benzène additionné de 0,400 g (4/1 000 mol) d'aniline; le mélange est porté à reflux pendant 10 minutes. Au refroidissement apparaissent des cristaux jaunes dont le point de fusion, après recristallisation dans l'alcool, est de 141°. Rendement : 90 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 80,36; H, 6,21; N, 4,21. — Calc. : C, 80,46; H, 6,12; N, 4,08.

HYDROLYSE. — 1 g de cétole (4/1 000 mol) en suspension dans 30 cm³ d'une solution sulfurique à 30 p. 100 est chauffé à reflux pendant quelques minutes; il se liquéfie en une masse noirâtre qui cristallise par refroidissement. Après extraction à l'éther la phase organique est lavée plusieurs fois à l'eau puis séchée sur sulfate de sodium. Une lente évaporation du solvant laisse déposer des aiguilles jaunes d' ω -cinnamoyl-acétophénone. F : 111° (à partir de l'alcool).

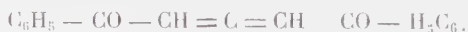
Le rendement est médiocre (30 p. 100) : une partie du produit étant perdue dans l'huile noire qui baigne les cristaux.

REMARQUES. — 1° Le composé d'addition primaire de l'aniline ou de l'ammoniac traité dans les mêmes conditions conduit également à l' ω -cinnamoyl-acétophénone avec un rendement bien supérieur (80 p. 100).

2° L'hydrolyse du cétole peut avoir lieu à température ordinaire en présence d'acide chlorhydrique à 30 p. 100, mais elle se fait beaucoup plus lentement.

Dans les deux cas l' ω -cinnamoyl-acétophénone résultant de l'hydrolyse a été identifié à un échantillon authentique préparé selon la technique de Hiemesch⁽¹⁾.

3° **Dibenzoyl-allène.** — Diphényl-1-5 pentadiène-2-3 dione-1-5 : $C_{17}H_{12}O_2$:



PRÉPARATION. — Elle consiste en l'oxydation sulfochromique de la diphényl-1-5 pentène-2 ol-1 one-5 :



Une solution de 2,800 g d'anhydride chromique (4/100 mol + 10 p. 100) de 10 cm³ d'eau distillée et de 4 cm³ d'acide sulfurique pur est introduit goutte à goutte (1/2 heure environ) dans 10 g (4/100 mol) de cétol dissous dans 300 cm³ d'acétone (*). Il est nécessaire d'agiter fortement et de refroidir par de l'eau glacée de façon à maintenir la température du milieu au voisinage de 5°. Le mélange se colore instantanément en vert. Une fois l'introduction terminée, l'agitation est poursuivie pendant 1 h 1/2 tout en maintenant toujours la température au voisinage de 5°; 200 cm³ d'éther sont ensuite ajoutés et le tout est jeté sur une grande quantité d'eau. La décantation terminée, la phase organique est lavée deux fois à l'eau distillée puis séchée sur sulfate de sodium. L'éther est partiellement chassé sous pression réduite jusqu'à apparition de cristaux. Ceux-ci sont immédiatement essorés et lavés à l'éther de pétrole. Il est en effet indispensable d'isoler aussitôt le dibenzoyl-allène de la liqueur mère, car sans cette séparation, l'ensemble se résinifie lorsque l'on essaie d'éliminer entièrement l'éther par lente évaporation.

Les cristaux obtenus du premier jet pèsent 7 g (rendement 70 p. 100). Ils sont très purs et utilisés tels quels dans les réactions ultérieures. Ils peuvent être recristallisés dans l'éther anhydre, mais cette purification, accompagnée d'une perte notable du produit, s'est montrée inutile. F : 84°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 82,27 ; H, 5,22 ; O, 12,83. — *Calc.* : C, 82,25 ; H, 4,83 ; O, 12,90.

Masse moléculaire par cryoscopie dans le benzène : 252, théorique 248.

Bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques : allénique : 1 942 cm⁻¹ ; cétoniques : 1 635 cm⁻¹ et 1 654 cm⁻¹ à l'état solide ; 1 655 cm⁻¹ et 1 665 cm⁻¹ dans le tétrachlorure de carbone.

MONO-SEMICARBAZONE. — C₁₈H₁₅O₂N₃ :

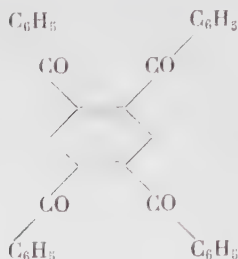
0,500 g (2/1 000 mol) de dibenzoyl-allène en solution dans 40 cm³ d'alcool absolu est additionné à 0,226 g (2/1 000 mol) de chlorhydrate de semicarbazide et 0,165 g (2/1 000 mol) d'acétate de sodium. Au bout de quelques jours il se dépose des cristaux incolores. F : 140° (à partir de l'alcool).

Anal. : Tr. p. 100 : N, 13,95. — *Calc.* : N, 13,77.

Les essais de préparation de la di-semicarbazone, dans les mêmes conditions mais en présence d'un excès de réactif, ont toujours été négatifs : il se forme la mono-semicarbazone identique à la précédente.

(*) Il importe que l'acétone soit préalablement séchée sur chlorure de calcium et distillée sur permanganate de potassium.

DIMÉRISATION. — Tétrabenzoyl-1-2-4-5 dihydro-3-6 benzène : $C_{34}H_{24}O_4$:



1° Formation. — Le dibenzoyl-allène se dimérise avec une facilité extrême, soit à chaud, soit à froid suivant le solvant :

— dans l'acétone la transformation se produit à température ambiante : 4 g de dibenzoyl-allène dans 25 cm³ d'acétone anhydre sont abandonnés quelques jours dans un bécher. Au fur et à mesure de l'évaporation du solvant des cristaux jaune-orangé se déposent (1,850 g) ;

— dans l'alcool la dimérisation ne se produit qu'à la température d'ébullition du solvant et le rendement est beaucoup moins bon par suite d'une lente résinification de la dicétone (0,600 g).

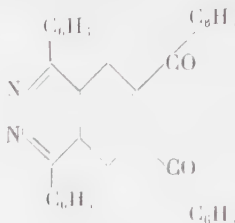
Le même composé est isolé dans les deux cas. Il fond bien et est très stable à la chaleur. Pratiquement insoluble dans l'éther il est un peu soluble dans l'alcool. F : 204° (à partir de l'alcool).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 82,17 ; H, 4,78. — Calc. : $C_{34}H_{24}O_4$: C, 82,25 ; H, 4,83.

Masse moléculaire par cryoscopie dans le benzène : 539, théorique : 496.

Bandes d'absorption infra-rouge caractéristique : cétonique : 1 680 cm⁻¹.

2° Réactions avec l'hydrazine. — a) dibenzoyl-6-7 dihydro-5-8 azar-2-3 naphthalène : $C_{34}H_{24}O_2N_2$:

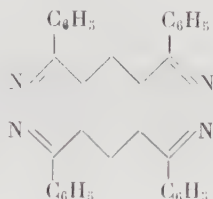


1 g de tétrabenzoyl-1-2-4-5 dihydro-3-6 benzène (2/1 000 mol) en suspension dans 40 cm³ d'alcool est agité vigoureusement à température

ambiante avec 0,065 g (2/1 000 mol) d'hydrazine à 98 p. 100. Au bout de quelques minutes le mélange devient homogène et presque aussitôt des cristaux jaune fluorescent précipitent. Ceux-ci sont essorés et recristallisés dans l'alcool. F : 164°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 83,24; H, 4,88; N, 5,53. — *Calc.* : C, 82,92; H, 4,87; N, 5,69.

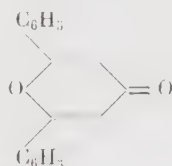
b) Tétraphényl-1-4-5-8 dihydro-9-10 diaza 2-3-6-7 anthracène : $C_{34}H_{24}N_4$:



Le mélange de 1 g de tétrabenzoyl-1-2-4-5 dihydro-3-6 benzène et de 0,130 g (4/1 000 mol) d'hydrazine dans 40 cm³ d'alcool est porté à ébullition pendant 1 heure. Un précipité nuageux et jaune apparaît au fur et à mesure du chauffage. Essoré et recristallisé dans l'acide acétique glacial ce produit fond à 240°.

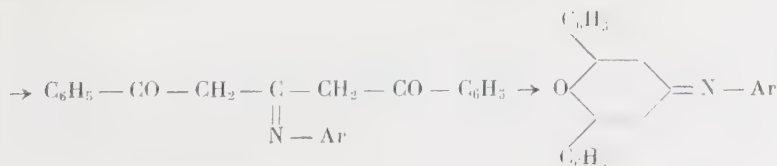
Anal. : Tr. p. 100 : C, 82,84; H, 5,31; N, 11,69. — *Calc.* : C, 83,60; H, 4,91; N, 11,47.

Hydrolyse. — Diphényl-2-6 γ-pyrone :



1 g de dibenzoyl-allène est ajouté à 20 cm³ d'acide sulfurique à 30 p. 100. Le mélange est porté à l'ébullition pendant 1 heure. Après refroidissement le milieu est neutralisé par l'ammoniac puis extrait à l'éther. L'évaporation du solvant laisse déposer la pyrone sensiblement pure. F : 140°. Le rendement n'est que de 30 p. 100.

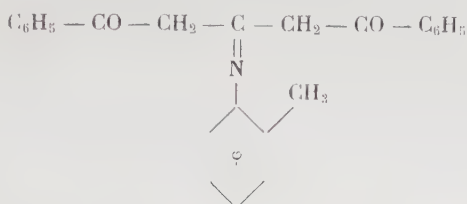
4° *Condensation du dibenzoyl-allène avec les amines primaires aromatiques : iminopyrones :*



5 cm³ de décaline sont chauffés à reflux pendant 4 heures. La solution brunit fortement ; en se refroidissant le milieu laisse déposer des cristaux rouge sombre. Ils sont purifiés par un lavage à l'éther de pétrole et une recristallisation dans le cyclohexane ; ils se présentent alors sous la forme de petites aiguilles jaune pâle fondant à 165°. Rendement : 50 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 85,20 ; H, 5,30 ; N, 4,40. — Calc. : C, 85,40 ; H, 5,26 ; N, 4,33.

ACTION DE L'ORTHOTOLUIDINE. — 1) *Composé d'addition*. — *o*-tolyl-imino-3 diphényl-1-5 pentadione-1-5 : C₂₄H₂₁O₂N :

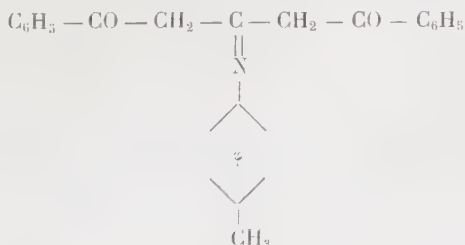


F (à partir de l'alcool) : 138°. Rendement : 77 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 80,87 ; H, 6,11 ; N, 3,87. — Calc. : C, 81,12 ; H, 5,91 ; N, 3,94.

2) *Composé de cyclisation*. — L'iminopyrone n'a pu être isolée ; même après un temps de chauffage prolongé, on retrouve toujours le produit de départ plus ou moins résinifié.

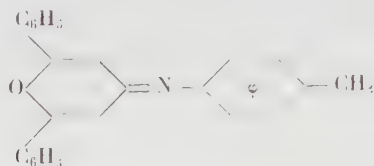
ACTION DE LA PARATOLUIDINE. — 1) *Composé d'addition* : *p*-tolyl-imino-3 diphényl-1-5 pentadione-1-5 : C₂₄H₂₁O₂N :



F (à partir de l'alcool) : 146°. Rendement : 80 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 81,20 ; H, 6,04 ; N, 3,79. — Calc. : C, 81,12 ; H, 5,91 ; N, 3,94.

2) *Composé de cyclisation* : diphényl-2-6 tolylimino-4 N-pyrane : $C_{24}H_{19}ON$:

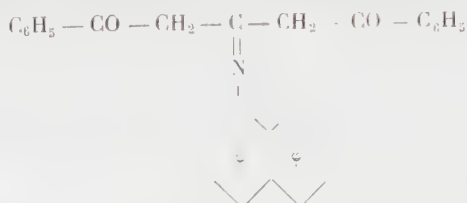


La solution du composé d'addition dans la décàline est chauffée pendant 5,30 h.

L'iminopyrone franchement jaune est cristallisé dans le cyclohexane. F : 172° . Rendement : 35 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 84,75 ; H, 5,61 ; N, 4,23. — *Calc.* : C, 85,45 ; H, 5,63 ; N, 4,15.

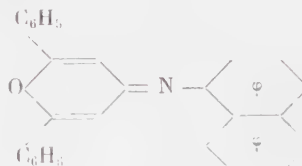
ACTION DE L' α -NAPHTYLAMINE. — 1) *Composé d'addition* : α -naphtylimino-3 diphényl-1-5 pentadione-1-5 : $C_{27}H_{21}O_2N$:



Le corps jaune brun obtenu est très peu soluble dans l'alcool : F (à partir de l'alcool) : 163° . Rendement : 75 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 82,52 ; H, 5,46 ; N, 3,62. — *Calc.* : C, 82,86 ; H, 5,37 ; N, 3,58.

2) *Composé de cyclisation* : diphényl-2-6 α -naphtylimino-4 N-pyrane : $C_{27}H_{19}ON$:



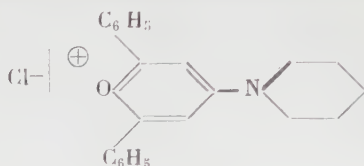
Reflux dans la décàline 7,30 h. F (à partir du cyclohexane) : 186° . Rendement : 40 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 86,69 ; H, 5,26 ; N, 3,81. — *Calc.* : C, 86,86 ; H, 5,09 ; N, 3,77.

tallisé dans le cyclohexane. Il se dépose un produit jaune pâle. F : 138°. Rendement : 63 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 79,10 ; H, 6,93 ; N, 4,00. — *Calc.* : C, 79,27 ; H, 6,90 ; N, 4,20.

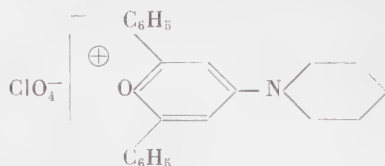
2) *Composé de cyclisation, action de l'acide chlorhydrique* : chlorure de diphenyl-2-6 pipéridino-4 pyrylium : $C_{22}H_{22}ONCl$:



1 g de pipérydyl-3 diphenyl-1-5 pentène-4 dione-1-5 est dissous dans 20 cm³ d'acide acétique glacial. Quelques gouttes d'acide chlorhydrique pur sont ajoutées, la solution est homogène. L'acide acétique est entièrement éliminé sous pression réduite. Le chlorure précipite. Il est rapidement cristallisé dans le dioxane aqueux car un chauffage prolongé le décompose. Incolore, il fond à 235°. Le rendement est quantitatif.

Anal. : Tr. p. 100 : H, 6,52 ; N, 3,88 ; Cl, 9,78. — *Calc.* : H, 6,25 ; N, 3,98 ; Cl, 10,09.

Action de l'acide perchlorique : perchlorate de diphenyl-2-6 pipéridino-4 pyrylium : $C_{22}H_{22}O_5NCl$:



Le mode opératoire est analogue, mais le perchlorate précipite au cours de l'introduction de l'acide perchlorique commercial. Incolore, il fond à 294°-295° (à partir de l'alcool). Rendement : quantitatif.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 63,33 ; H, 5,21 ; N, 3,36 ; Cl, 8,58. — *Calc.* : C, 63,53 ; H, 5,29 ; N, 3,36 ; Cl, 8,54.

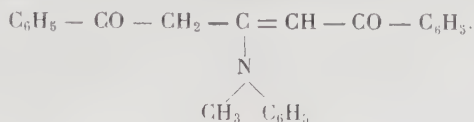
3) *Pyridine* : diphenyl-2-6 N-pipéridinoamino-4 pyridine : $C_{22}H_{22}N_2$:



1 g de chlorure ou de perchlorate de diphenyl 2-6 pipéridino-4 pyrylium est additionné à 20 cm³ d'une solution aqueuse saturée de carbonate d'ammonium ; il est nécessaire de chauffer et d'ajouter une certaine quantité d'alcool pour rendre le milieu homogène. Après une courte ébullition la pyridine insoluble précipite au fur et à mesure de sa formation. Incolore elle fond à 207°-208°. Rendement : quantitatif.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 84,03 ; H, 7,28 ; N, 8,81. — *Calc.* : C, 84,08 ; H, 7,00 ; N, 8,91.

ACTION DE LA MONOMÉTHYLANILINE. — 1) *Composé d'addition* : phénylméthylamino-3 diphenyl-1-5 pentène-4 dione-1-5 : C₂₄H₂₁O₂N :

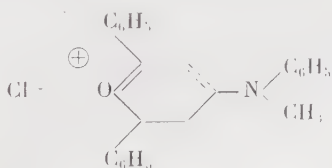


Même mode opératoire que celui employé dans le cas de l'aniline. Le dérivé est jaune ; il fond à 149° (à partir de l'alcool). Rendement : 70 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 80,79 ; H, 6,02 ; O, 9,02 ; N, 3,97. — *Calc.* : C, 81,12 ; H, 5,92 ; O, 9,01 ; N, 3,94.

2) *Composés de cyclisation* : les conditions opératoires sont identiques à celles précédemment décrites pour la pipéridine et les rendements quantitatifs.

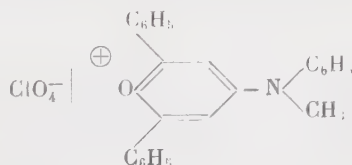
Action de l'acide chlorhydrique : chlorure de diphenyl-2-6 phénylméthylamino-4 pyrylium : C₂₄H₂₀ONCl :



F : 220°-222° (à partir du dioxane aqueux).

Anal. : Tr. p. 100 : N, 3,66 ; Cl, 9,13 ; H, 5,76. — *Calc.* : N, 3,74 ; Cl, 9,50 ; H, 5,35.

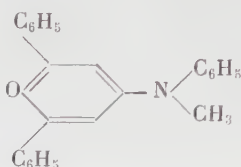
Action de l'acide perchlorique : perchlorate de diphenyl 2-6 phénylméthylamino-4 pyrylium : C₂₄H₂₀O₅NCl :



F (à partir de l'alcool à 50 p. 100) : 229°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 66,01 ; H, 4,68 ; N, 3,19 ; O, 18,37 ; Cl, 8,24. — *Calc.* : C, 65,82 ; H, 4,57 ; N, 3,11 ; O, 18,28 ; Cl, 8,11.

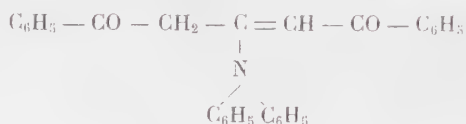
3) *Pyridine* : diphenyl-2-6 N-méthylphénylamino-4 pyridine : $C_{24}H_{20}N_2$:



Préparation analogue à celle décrite pour la pipéridine mais la grande solubilité du chlorure ne rend pas nécessaire l'addition de l'alcool. F : 120° (à partir de l'alcool).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 85,77 ; H, 6,00 ; N, 8,33. — *Calc.* : C, 85,71 ; H, 5,95 ; N, 8,33.

ACTION DE LA DIPHÉNYLAMINE. — 1) *Composé d'addition* : diphenyl-amino-3 diphenyl-1-5 pentène-4 dione-1-5 : $C_{29}H_{23}O_2N$:

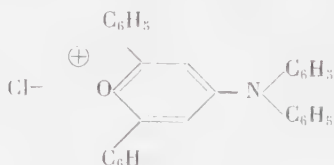


L'addition est un peu moins rapide qu'avec les autres amines secondaires, mais elle s'effectue toujours à température ambiante et dans les mêmes conditions. F (à partir de l'alcool) : 140°5. Rendement : 72 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 83,06 ; H, 5,71 ; N, 3,32. — *Calc.* : C, 83,45 ; H, 5,51 ; N, 3,35.

2) *Composé de cyclisation* : Les deux sels ont été préparés de la même façon que les chlorure ou perchlorate précédents.

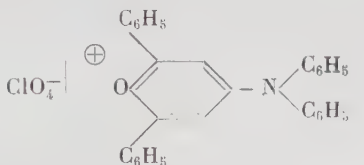
Action de l'acide chlorhydrique. — Chlorure de diphenyl-2-6 diphenylamino-4 pyrylium : $C_{24}H_{22}ONCl$:



Recristallisé dans le dioxane aqueux, il commence à fondre à 200° (la fusion est complète à 208°).

Anal. : Tr. p. 100 : N, 3,17 ; Cl, 8,11. — *Calc.* : N, 3,21 ; Cl, 8,14.

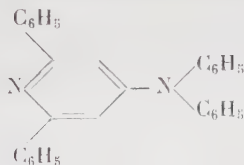
Action de l'acide perchlorique. — Perchlorate de diphenyl-2-6 diphénylamino-4 pyrylium : $C_{29}H_{22}O_6NCl$:



Jaune clair, il fond à 263° (à partir de l'alcool).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 69,91 ; H, 4,47 ; N, 2,80 ; Cl, 6,56. — *Calc.* : C, 69,67 ; H, 4,40 ; N, 2,80 ; Cl, 7,10.

3) *Pyridine* : diphenyl-2-6 N-diphénylamino-4 pyridine : $C_{29}H_{22}N_2$:



F (à partir de l'alcool) : 205°-206°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 87,26 ; H, 5,59 ; N, 7,02. — *Calc.* : C, 87,43 ; H, 5,52 ; N, 7,02.

CHAPITRE III

Une nouvelle classe de cétones : cétones α -alléniques.

1° *Matières premières.* — A) BROMURES α -ACÉTYLÉNIQUES. — Les différents bromures du type $R-C\equiv C-CHBr-R'$ ont été préparés par éthérification des alcools correspondants au moyen du tribromure de phosphore. Nous rappellerons donc en premier lieu la préparation des alcools α -acétyléniques.

Les alcools, d'ailleurs tous connus, utilisés dans ce travail, sont les suivants :

$CH_3-CHOH-C\equiv CH$ méthyléthynylcarbinol ou butyne-1 ol-3.

$CH_3-CHOH-C\equiv C-CH_3$ méthylpropynylcarbinol ou pentyne-3 ol-2.

$CH_3-C\equiv C-CH_2OH$ propynylcarbinol ou butyne-2 ol-1.

$C_4H_9-C\equiv C-CH_2OH$ hexynylcarbinol ou heptyne-2 ol-1.

PRÉPARATION DES ALCOOLS α -ACÉTYLÉNIQUES. — *Le méthyl-éthynyl-carbinol* : $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{C} \equiv \text{CH}$ a été obtenu par de nombreux auteurs ⁽³¹⁾ ⁽³²⁾ ⁽³³⁾ ⁽³⁴⁾. Nous avons utilisé la méthode de Hennion et Murray : action de l'acétaldéhyde sur l'acétylure de sodium au sein de l'ammoniac liquide ⁽³⁵⁾.

Dans un ballon de 3 litres, bien calorifugé muni d'un agitateur central et d'un tube de grande section communiquant avec un piège (') sont introduits 2,5 l environ d'ammoniac liquide et 92 g (4 atomes-grammes) de sodium par petits morceaux ; la solution présente une teinte bleue intense. On fait barboter un courant d'acétylène sec jusqu'à décoloration (environ 4 heures). 176 g (4 mol) d'aldéhyde acétique dissous dans 200 cm³ d'éther anhydre sont alors additionnés goutte à goutte. Après quelques heures d'agitation vigoureuse, 700 cm³ d'éther anhydre sont ajoutés. Lorsque la majeure partie de l'ammoniac s'est éliminée, l'alcoolate est détruit par la glace pilée sous atmosphère de gaz carbonique et la masse réactionnelle neutralisée par l'acide chlorhydrique dilué et glacé. Après élimination de l'éther, l'alcool est extrait par azéotropie. Rendement : 30 p. 100. Eb_{450mm} : 66°-67°.

Méthyl-propynyl-carbinol : $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$. — Nous avons préparé cet alcool par réaction de l'acétaldéhyde sur le magnésien du propyne ⁽³⁶⁾.

Les préparations du propyne et de son magnésien ont été indiquées p. 23. Pendant la condensation de l'acétaldéhyde la masse réactionnelle est maintenue au voisinage de 0°. L'alcool est séparé par les traitements habituels. Rendement par rapport au propyne : 70 p. 100.

Eb : 136°-138°.

Hexynyl-carbinol : $\text{C}_6\text{H}_9 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{OH}$. — Il a été obtenu par Wotiz ⁽³⁷⁾ (condensation du formaldéhyde sur le magnésien de l'hexyne). Nous avons repris cette méthode en remplaçant toutefois le formaldéhyde par un grand excès de trioxyméthylène.

PRÉPARATION DE L'HEXYNE. — Les méthodes modernes consistent à opposer le bromure de butyle à un acétylure métallique dans l'ammoniac liquide. Vaughin et ses collaborateurs ⁽³⁸⁾ utilisent l'acétylure de sodium ;

⁽³¹⁾ R. LESPIEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, **39**, 993.

⁽³²⁾ I. G. FARBENINDUSTRIE, *C. A.*, 1940, **34**, 4392.

⁽³³⁾ E. N. CAMPBELL, B. K. CAMPBELL et L. T. EBY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1882.

⁽³⁴⁾ P. SEGUE, *Bull. Soc. Chim.*, 1945, **41**, 948.

⁽³⁵⁾ G. F. HENNION et W. S. MURRAY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 1220.

(') Le débit important d'ammoniac nécessite une tour de lavage où le gaz sortant est dissous dans de l'eau pulvérisée.

⁽³⁶⁾ G. I. IOTSICH, *Bull. Soc. Chim.*, 1910, **8**, 889.

⁽³⁷⁾ NEUMAN et J. H. WOTIZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1292.

⁽³⁸⁾ VAUGHIN, HENNION, VOGT et NIEULAND, *J. Org. Chem.*, 1938, **2**, 5.

récemment Gaudemar ⁽⁸⁾ a montré que la réaction était plus régulière en substituant le lithium au sodium. C'est cette dernière technique que nous avons suivie. Le mode opératoire est analogue à celui décrit dans le cas du méthyléthynylcarbinol.

PRÉPARATION DE L'ALCOOL. — Le bromure d'hexynyl-magnésium se prépare facilement en introduisant le carbure dans le bromure d'éthyl-magnésium. Après addition d'un grand excès de trioxyméthylène le milieu est maintenu à reflux pendant 48 heures. L'alcool cherché est obtenu avec un rendement de 68 p. 100 par rapport à l'hexyne. Eb_{16mm} : 89°-90°.

Propynyl-carbinol : $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{OH}$ ⁽³⁹⁾ ⁽⁴⁰⁾. — Nous avons repris le procédé d'Yvon : réaction du trioxyméthylène sur le magnésien du propyne. Mais nous avons réalisé cette condensation à reflux de l'éther (chauffage 48 heures). Rendement : 30 p. 100. Eb_{15mm} : 55°.

PRÉPARATION DES BROMURES α -ACÉTYLÉNIQUES. — Leur préparation ne présente aucune difficulté.

Bromo-3 butyn-1 : $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{C} \equiv \text{CH}$. — Cet halogénure est obtenu en éthérifiant l'alcool correspondant par le tribromure de phosphore. Pour le mode opératoire se reporter à la référence ⁸. Rendement : 45 p. 100. Eb_{170mm} : 50°.

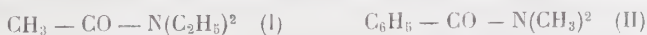
Bromo-2 pentyne-3 : $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$. — Méthode de préparation identique ⁽⁸⁾. Rendement : 63 p. 100. Eb_{70mm} : 63°.

Le procédé suivi dans les deux cas précédents (réaction de l'alcool sur le tribromure sans solvant) ne convient plus pour les homologues supérieurs trop fragiles. Il est nécessaire alors d'opérer dans un solvant (éther anhydre, par exemple).

Bromo-1 butyne-2 : $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{Br}$. — Il a été préparé par Petrov et ses collaborateurs ⁽¹⁸⁾. Rendement : 70 p. 100. Eb_{78mm} : 68°.

Bromo-1 heptyne-2 : $\text{C}_4\text{H}_9 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{Br}$. — Il a été obtenu par Wotiz ⁽¹⁹⁾. Rendement : 72 p. 100. Eb_{13mm} : 82°.

B) AMIDES PRIMAIRES DISUBSTITUÉES. — Nous avons successivement préparé : le N-N-diéthylacétamide (I) et le N-N-diméthylbenzamide (II) :



par condensation des chlorures d'acétyle et de benzoyle respectivement sur les diéthyl- et diméthylamines.

Ces amides n'étant pas commercialisées en France, nous décrirons très sommairement le mode opératoire suivi :

⁽¹⁸⁾ YVON, C. R., 1925, 180, 748.

⁽⁴⁰⁾ LEWIS, F. HATCH et V. CHIOLA, J. Am. Chem. Soc., 1951, 360.

N-N-diéthylacétamide. — 78,5 g (1 mol) de chlorure d'acétyle fraîchement distillé sont ajoutés goutte à goutte en agitant vigoureusement à 146 g (2 mol) de diéthylamine pure dissoute dans 200 cm³ d'éther anhydre. La réaction est fortement exothermique et d'abondantes fumées blanches se dégagent. Il est alors nécessaire de refroidir énergiquement le mélange. Le chlorhydrate de diéthylamine est éliminé par filtration, l'éther chassé et le N-N-diéthylacétamide distillé. Rendement : 86 p. 100. Eb : 185°.

N-N-diméthylbenzamide. — 140 g (1 mol) de chlorure de benzoyle sont introduits, tout en maintenant la température au voisinage de 25°, dans 225 g (2 mol) d'une solution aqueuse de diméthylamine (40 p. 100). Une fois l'introduction terminée, l'agitation est poursuivie pendant 1 heure. Le mélange est repris abondamment par l'éther ; la phase organique est lavée une fois à la soude diluée (10 p. 100). Après les traitements habituels le N-N-diméthylbenzamide est distillé sous 15 mm. Rendement : 80 p. 100. Eb_{15mm} : 132°-133°. F : 43°.

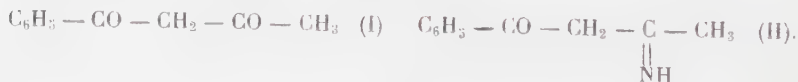
Le N-N-diméthylformamide est commercial.

2° Condensation du N-N-diméthylbenzamide sur les magnésiens α -acétyléniques. — Toutes les expériences ont été réalisées avec le même appareillage : ballon muni d'un agitateur central, d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un dispositif permettant un balayage permanent d'azote.

Dans tous les cas, à l'exception du bromo-2 pentyne-3, les magnésiens ont été préparés selon la technique utilisée pour le bromure de propargylmagnésium et décrite p. 27.

Le N-N-diméthylbenzamide est ensuite condensé en défaut car les cétones attendues peuvent avoir des points d'ébullition assez voisins de celui de l'amide. Les rendements seront donc toujours calculés par rapport au N-N-diméthylbenzamide.

ACTION SUR LE BROMURE DE PROPARGYLMAGNÉSIUM. — Suivant les conditions opératoires il se forme : soit la benzoylacétone (I), soit la benzoylacétonimine (II) :



A 1/2 mol de bromure de propargylmagnésium sont ajoutés 53 g (0,35 mol) de N-N-diméthylbenzamide dissous dans leur volume d'éther anhydre. Aucun échauffement ne se produit, la température se maintient au voisinage de 20°. Le complexe précipite au fur et à mesure de l'introduction. Celle-ci terminée (1,30 h environ) l'ensemble est jeté sur 1/2 mol d'acide sulfurique dilué et glacé. La destruction est assez longue. Après les traitements habituels et élimination de l'éther, le

résidu, masse visqueuse brunâtre, est distillé sous 1/10 de millimètre. On obtient ainsi 25 g de benzoylacétone. Rendement : 45 p. 100.

Une seconde expérience réalisée dans les mêmes conditions, mais en substituant au cours de l'hydrolyse une solution de chlorure d'ammonium à l'acide sulfurique a conduit non pas à la benzoylacétone, mais à son imine. Rendement : 35 p. 100.

Remarque. — Nous avons fait de nombreux essais en modifiant les différents facteurs de la condensation : température, dilution et ordre d'introduction des réactifs. Le résultat final a toujours été le même.

Note. — Nous avons constaté que le bromure de propargylaluminium, dans l'éther anhydre, paraît sans action sur le N-N-diméthylbenzamide.

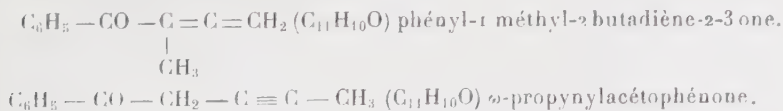
ACTION SUR LE MAGNÉSIE DU BROMO-3 BUTYNE-1. — Il en résulte un mélange de :

Phényl-1 pentadiène-2-3 one-1 : $C_6H_5 - CO - CH = C = CH - CH_3 (C_{11}H_{10}O)$
et d' ω -propionylacétophénone : $C_6H_5 - CO - CH_2 - CO - CH_2 - CH_3$.

22,5 g (0,15 mol) de N-N-diméthylbenzamide en solution dans l'éther anhydre sont ajoutés goutte à goutte à un magnésien préparé à partir de 33 g (1/4 mol) de bromo-3 butyne-1. L'addition terminée, la masse réactionnelle qui tend à devenir visqueuse est agitée pendant 1/2 heure. Puis elle est détruite par un mélange de glace et d'acide sulfurique (1/4 mol). La phase organique, fortement colorée en rouge, est lavée plusieurs fois à l'eau et séchée sur sulfate de sodium. Après élimination de l'éther, le résidu est distillé en atmosphère d'azote sous pression réduite.

On recueille 7 g de mélange des deux cétones entre 90° et 95° sous 1/10 de millimètre. La polymérisation est importante et malgré de grandes précautions il ne nous a pas été possible de la diminuer. De plus elle se reproduit à chaque nouvelle distillation. Rendement : 30 p. 100.

ACTION SUR LE MAGNÉSIE DU BROMO-1 BUTYNE-2. — Deux cétones isomères prennent naissance :



La réaction est conduite à partir de 66 g (1/2 mol) de bromo-1 butyne-2 ; sur son magnésien sont condensés 45 g de N-N-diméthylbenzamide dissous dans 50 cm³ d'éther anhydre. Il est important d'effectuer l'opération rapidement en maintenant la température du milieu entre 15° et 20°. Le complexe reste en solution. Une fois l'addition

pure. Malheureusement il n'en a pas été de même pour l'isomère acétylénique que nous n'avons toujours obtenu que souillé d'allénique.

La polymérisation est très importante.

Fraction allénique. — Rendement : 20 p. 100.

$E_{0,000\text{ mm}}$: 93° - 94° ; n_D^{46} : 1,542; d_4^{16} : 0,986. R_V^{exp} : 64,22; R_M^{cal} : 62,17.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 83,05; H, 8,10. — Calc. : C, 84,00; H, 8,00.

Bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques : allénique : 1920 cm^{-1} ; cétonique : 1640 cm^{-1} .

Fraction de queue. — Mêmes bandes que précédemment + bande acétylénique : 2190 cm^{-1} ; bande cétonique : 1690 cm^{-1} .

3^o Condensation du N-N diéthylacétamide sur les magnésiens α -acétyléniques. — Nous avons limité notre étude aux magnésiens des deux bromures suivants :

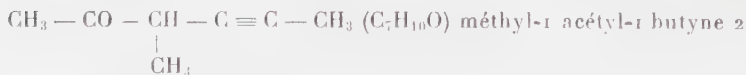
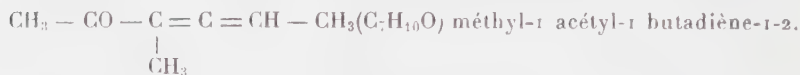


L'appareil utilisé est le même que précédemment.

BROMURE DE PROPARGYLMAGNÉSIUM. — L'expérience n'a pas conduit à des résultats satisfaisants.

Après avoir essayé successivement la condensation à température ambiante ou à -10° et l'inversion de l'ordre d'introduction des réactifs, nous ne sommes jamais parvenus à isoler un produit défini en quantité notable. Nous avons seulement pu mettre en évidence la formation de la propionyl-acétone $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ (identifiée par son sel de cuivre) ⁽¹⁾.

MAGNÉSIEN DU BROMO-2 PENTYNE-3. — Il se forme le mélange des deux isomères :



que nous n'avons pas réussi à séparer par distillation.

26 g (0,3 mol) de N-N-diéthylacétamide sont additionnés au magnésien préparé à partir de 1/2 mol de bromo-2 pentyne-3. La température du milieu réactionnel est maintenue entre 15° et 20° . Une fois l'introduction terminée, l'agitation est poursuivie pendant 2 heures environ et le ballon est enfin abandonné une nuit à la glacière. Le complexe

⁽¹⁾ CLAISEN et EHRHARDT, *B.*, **22**, 1014.

précipite ; il est essoré (*), lavé soigneusement à l'éther et jeté sur un mélange de glace pilée et d'acide sulfurique (1/2 mol). Les traitements habituels conduisent au mélange des deux cétones. Le rendement est très médiocre par suite d'une polymérisation importante à la distillation. Rendement : 20 à 30 p. 100.

$E_{b_{15mm}}$: 52°-53°.

Bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques : allénique : 1 980 cm^{-1} ; acétyléniques : 2 270 cm^{-1} et 2 300 cm^{-1} ; cétoniques : 1 695 cm^{-1} et 1 730 cm^{-1} .

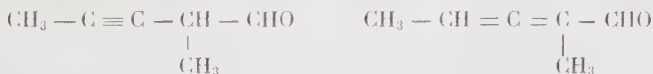
Remarques. — 1) Ces cétones se polymérisent très rapidement.

2) Agitées quelques heures à température ambiante avec une solution sulfurique à 30 p. 100 elles s'hydrolysent en méthyl-acétyl-propionyl-méthane $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ identifié par son sel de cuivre ⁽¹²⁾.

4° Condensation du N-N-diméthylformamide sur les magnésiens α -acétyléniques. — Nous n'exposerons que le cas du magnésien du bromo-2 pentyne-3 : $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$.

La condensation a été effectuée à 0° avec un défaut de N-N-diméthylformamide (0,35 mol pour 1/2 mol de bromo-2 pentyne-3 au départ). Le complexe est hydrolysé par une solution sulfurique diluée et glacée.

Le mélange d'aldéhydes acétylénique et allénique :



est distillé sous une pression voisine de 100 mm. Ces aldéhydes sont légèrement jaunes et très agressifs. Rendement : 17 p. 100.

$E_{b_{100mm}}$: 75°-77°.

Bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques : acétyléniques : 2 270 cm^{-1} et 2 240 cm^{-1} ; allénique : 1 960 cm^{-1} ; aldéhydiques : 1 740 cm^{-1} et 1 690 cm^{-1} .

5° Étude des cétones aromatiques α -alléniques. — PHÉNYL-1 MÉTHYL-2-BUTADIÈNE-2-3 ONE : $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$: $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$.



1) *Dinitro-2-4 phénylhydrazone* : $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_4$.

0,600 g (0,003 mol) de dinitro-2-4 phénylhydrazine en solution dans 2 cm^3 d'acide sulfurique, 3 cm^3 d'eau et 10 cm^3 d'alcool sont ajoutés à

*) Il est absolument nécessaire de séparer le complexe à ce stade afin d'éliminer les carbures de doublement dont les points d'ébullition sont très voisins de ceux des cétones cherchées.

⁽¹²⁾ CLAUSEN, A., 277, 170.

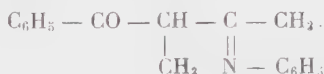
0,500 g (0,003 mol) de cétone dissous dans 10 cm³ d'alcool. Au bout de 5 minutes des aiguilles rouge-orangé apparaissent. Essorées et recristallisées dans l'alcool elles fondent à 176°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 16,76. — *Calc.* : N, 16,56.

2) *Hydrolyse.* — 1 g de cétone est agité pendant 12 heures à la température ordinaire avec 50 cm³ d'acide sulfurique à 30 p. 100. L' α -méthyl- α -benzoylacétone (C₆H₅ — CO — CH(CH₃) — CO — CH₃)⁽⁴³⁾ est identifiée par son sel de cuivre.

3) *Hydrogénation.* — 2 g (0,012 mol) de phényl-1 méthyl-2-butanone-2-3 one additionnés de 25 cm³ d'alcool absolu sont hydrogénés à température et pression ordinaires par le nickel de Raney. La quantité d'hydrogène correspondant à 2 molécules (320 cm³) est absorbée en 4,30 h. Il y a formation de méthyl-éthyl-acétophénone⁽⁴⁴⁾. (La dinitro-2-4 phénylhydrazone de la cétone résultant de l'hydrogénation a été identifiée à un échantillon authentique préparé à partir de la méthyl-éthyl-acétophénone de synthèse directe).

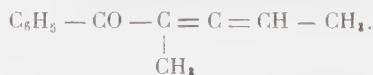
4) *Addition de l'aniline.* — Phényl-1 méthyl-2 phénylimino-3 butanone-1 : C₁₇H₁₇ON :



A 10 cm³ d'alcool et 0,600 g (0,006 mol) d'aniline est ajouté 1 g (0,006 mol) de cétone allénique. La solution est portée à l'ébullition pendant 7 heures ; elle est ensuite abandonnée à une lente évaporation. Ce n'est qu'au bout de 2 jours que des feuilletts jaune pâle se déposent. Recristallisés dans l'alcool, ils fondent à 108°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 81,37 ; H, 6,81 ; N, 5,58. — *Calc.* : C, 81,36 ; H, 6,89 ; N, 5,48.

PHÉNYL-1 MÉTHYL-2- PENTADIÈNE-2-3 ONE : C₁₂H₁₂O :



1) *Dinitro-2-4 phénylhydrazone* : C₁₈H₁₆O₄N₄.

Même mode opératoire que précédemment. Cristaux jaune-orangé. F (à partir de l'alcool) : 133°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 15,98. — *Calc.* : N, 15,90.

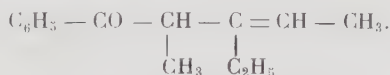
⁽⁴³⁾ DIECKMANN, B., **45**, 2687.

⁽⁴⁴⁾ Ph. DUMESNIL, *Ann. Chim.*, **9**, 8, 74.

2) *Hydrolyse*. — Elle s'effectue également à froid. L' α -propionyl-propionophénone ⁽⁴⁵⁾ $C_6H_5-CO-CH(CH_3)-CO-CH_2-CH_3$ a été identifié par son sel de cuivre.

3) *Hydrogénation*. — Dans les mêmes conditions que plus haut, la quantité d'hydrogène correspondant à deux molécules (580 cm^3) est fixée en 5 heures. On obtient ainsi l' α -propyl-propionophénone ⁽⁴⁶⁾ (même procédé d'identification).

4) *Réaction avec le bromure d'éthylmagnésium* : phényl-1 méthyl-2 éthyl-3 pentène-3 one-1 : $C_{14}H_{18}O$:



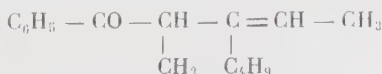
18 g de phényl-1 méthyl-2 pentadiène-2-3 one dissous dans leur volume d'éther anhydre sont introduits goutte à goutte dans un grand excès de bromure d'éthylmagnésium, entre 0° et -10° . A la fin de la réaction on agite encore 1 heure tout en maintenant la température entre 0° et 5° . L'alcoolate précipite ; il est détruit par une solution de chlorure d'ammonium. Après les traitements habituels, le résidu est distillé sous 0,1 mm. Rendement : 76 p. 100.

$Eb_{0,1\text{mm}}$: 83° . 16 g. n_D^{18} : 1,528 ; d_4^{18} : 0,990. R_M^{exp} : 62,82 ; R_M^{calc} : 62,63.

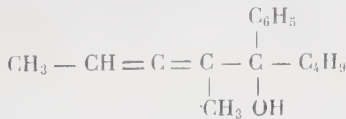
Anal. : Tr. p. 100 : C, 83,01 ; H, 8,70. — Calc. : C, 83,16 ; H, 8,91.

Bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques : éthylénique : 1660 cm^{-1} ; cétonique : 1680 cm^{-1} .

5) *Action du chlorure de butyl-lithium*. — Il se forme à côté de la phényl-1 butyl-3 méthyl-2 pentène-3 one-1 : $C_{16}H_{22}O$:



le méthyl-4 phényl-5 nonadiène-2-3 ol-5 : $C_{16}H_{22}O$:



que nous n'avons pu obtenir rigoureusement pur.

Préparation du chlorure de butyl-lithium. — 1,400 g (2/10 mol) de lithium coupé très finement est recouvert d'éther de pétrole (fraction $30^\circ-45^\circ$) et additionné d'un peu de chlorure de butyle. Après un

⁽⁴⁵⁾ LESER, B., 3, 27, 70.

⁽⁴⁶⁾ HALLER, BAUER, *Ann. Chim.*, 8, 28, 303.

léger chauffage la réaction se déclenche. 9,25 g (1/10 mol) de chlorure dissous dans quatre fois leur volume d'éther de pétrole sont ajoutés goutte à goutte de façon à maintenir une lente ébullition du milieu réactionnel. La réaction est terminée par un bref temps de chauffage.

Condensation. — Elle a été effectuée à -10° avec 9 g (1/20 mol) de phényl-1 méthyl-2 pentadiène-2-3 one additionnés d'un égal volume d'éther de pétrole. L'introduction terminée, on agite encore 2 heures à la même température. La combinaison lithienne est hydrolysée par de la glace pilée, le solvant est éliminé, le résidu distillé sous 1/10 de millimètre. Nous n'avons malheureusement pas pu séparer rigoureusement l'alcool allénique de la cétone β -éthylénique ; mais nous avons obtenu une fraction très fortement enrichie en alcool ; d'autre part la fraction cétonique est peu abondante.

Fraction cétonique (+ traces alcool) : $E_{b_{0,4mm}}$: 80° - 85° .

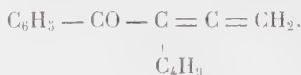
Bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques : alcool (faible) : 3555 cm^{-1} ; allénique : 1980 cm^{-1} ; cétonique : 1695 cm^{-1} ; éthylénique : 1655 cm^{-1} .

Fraction alcoolique (+ traces cétone) : $E_{b_{0,4mm}}$: 105° - 107° .

Anal. : Tr. p. 100 : C, 83,05 ; H, 9,53. — Calc. : C, 83,47 ; H, 9,13

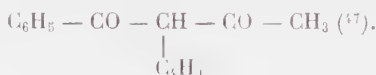
Bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques : alcool : 3555 cm^{-1} ; allénique : 1980 cm^{-1} ; cétonique (faible) : 1695 cm^{-1} .

PHÉNYL-1 BUTYL-2 BUTADIÈNE-2-3 ONE : $C_{14}H_{16}O$:



La dinitro-2-4 phénylhydrazone correspondante, d'aspect pâteux, n'a pu être isolée à l'état cristallisé.

Cette cétone est hydratée par l'acide sulfurique dilué, dans les mêmes conditions que celles citées plus haut, en *n*-butyl-benzoylacétone :



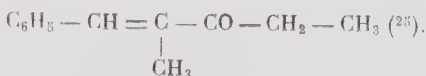
6) *Réduction des cétones α -alléniques : alcools α -alléniques.* — Nos expériences ont été réalisées à partir de la phényl-1 méthyl-2 pentadiène-2-3 one, sur laquelle nous avons fait réagir successivement l'isopropylate d'aluminium et l'hydrure double de lithium et d'aluminium.

(¹⁷) F. G. YOUNG, F. C. FROSTICK, J. JAMES, J. SANDERSON et Ch. R. HAUSER, *Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3635.

RÉDUCTION PAR L'ISOPROPYRATE D'ALUMINIUM. — Il se forme, à côté de l'alcool α -allénique :



normalement attendu, des quantités importantes de méthyl-2 phényl-3 pentène-1 one-3 :



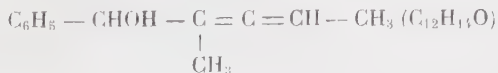
On prépare 1/10 de mol d'isopropylate d'aluminium selon la technique classique : dans un ballon de 500 cm³ muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'un agitateur, sont placés 2 g d'aluminium, un peu de chlorure mercurique et quelques paillettes d'iode. Après l'addition de 10 cm³ d'alcool isopropylique un léger chauffage déclenche l'attaque du métal. 40 cm³ d'alcool isopropylique sont alors introduits goutte à goutte, tout en maintenant l'ébullition. La préparation est ensuite abandonnée une douzaine d'heures afin de permettre une attaque complète du métal.

12 g (0,07 mol) de phényl-1 méthyl-2 pentadiène-2-3 one sont alors ajoutés et l'acétone est distillée lentement au fur et à mesure de sa formation. La réaction est complète en 7 heures environ. Le mélange réactionnel est jeté sur de l'eau glacée puis repris par l'éther. Après les traitements habituels la méthyl-2 phényl-1 pentène-1 one-3 (9 g) est distillée sous 1/10 de millimètre. Rendement : 75 p. 100.

Bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques : cétonique : 1 660 cm⁻¹ ; éthylénique : 1 620 cm⁻¹.

Signalons toutefois qu'il subsiste dans le spectre une bande très faible à 3 350 cm⁻¹ due à une trace d'alcool allénique.

RÉDUCTION PAR L'HYDRURE DOUBLE DE LITHIUM ET D'ALUMINIUM. — Après de très nombreux essais, nous avons réussi à préciser les conditions expérimentales dans lesquelles la formation de phényl-1 méthyl-2 pentadiène-2-3 ol :



est prépondérante.

La réduction est réalisée dans l'appareil classique : ballon muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant.

A 1,600 g (0,04 mol, excès 20 p. 100) d'hydrure double de lithium et d'aluminium recouvert d'éther anhydre sont ajoutés, à la température de reflux du solvant, 25 g (0,144 mol) de phényl-1 méthyl-2 pen-

tadiène-2-3 one en solution dans 50 cm³ d'éther anhydre. Après 24 heures de chauffage, le complexe est jeté sur de l'eau glacée; une fois l'alumine éliminée par essorage, la phase organique est reprise par l'éther puis séchée sur sulfate de sodium. Le résidu est distillé sous 0,05 mm.

Nous avons obtenu 13 g d'alcool souillé de méthyl-2 phényl-3 pentène-1 one-3. Rendement : 50 p. 100. $E_{b_{0,05\text{mm}}}$: 83°-85°.

Extraction de l'alcool. — Nous avons tout d'abord pensé pouvoir éliminer la méthyl-2 phényl-3 pentène-1 one-3 au moyen du réactif de Sandulesco ⁽⁴⁸⁾. Nos essais n'ont malheureusement pas abouti, la cétone ne réagissant que très lentement avec ce réactif.

A la suite de cet échec, nous avons complexé l'alcool au moyen du dihydropyranne ⁽⁴⁹⁾; le complexe, dont le point d'ébullition est nettement plus élevé que celui de l'alcool, est facilement séparé de la cétone isomère. Le rendement est quantitatif. $E_{b_{0,05\text{mm}}}$: 115°-117°. Mais là encore nos essais d'extraction ont été négatifs. La régénération devant être faite en milieu acide, l'alcool libéré est immédiatement isomérisé en méthyl-2 phényl-3 pentène-1 one-3.

Nous avons alors songé à extraire l'alcool par traitement à l'amidure de sodium et c'est en définitive ce procédé qui nous a permis d'isoler le phényl-1 méthyl-2 pentadiène-2-3 ol à l'état pur (toutefois à la limite de précision de la spectrographie infra-rouge et Raman).

Sous l'action de l'amidure de sodium, la méthyl-2 phényl-3 pentène-1 one-3 passe dans la phase solide sous forme de haut polymère, tandis que le phényl-1 méthyl-2 pentadiène-2-3 ol conduit à un alcoolate soluble dans l'éther. Il suffit alors de filtrer et de régénérer l'alcool par l'eau.

Mode opératoire. — 10 g de mélange (0,0575 mol) dissous dans 20 cm³ d'éther anhydre sont ajoutés goutte à goutte à 2,250 g (0,0575 mol) d'amidure de sodium en suspension dans 25 cm³ d'éther anhydre. La réaction est peu exothermique.

L'introduction terminée, l'agitation est poursuivie pendant 48 heures à la température ambiante. La destruction des deux phases solide et liquide s'effectue séparément.

Il est alors facile de doser dans chaque phase la soude correspondant à l'amidure de sodium de départ. On constate que 83 p. 100 de ce dernier est passé dans la couche organique sous forme d'alcoolate; après les traitements habituels 8 g d'alcool peuvent être extraits de la solution éthérée. Rendement : 80 p. 100.

$E_{b_{0,05\text{mm}}}$: 85°-87°; n_D^{22} : 1,547; d_4^{22} : 1,008. R_M^{exp} : 54,74; R_M^{calc} : 54,45.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 82,74; H, 8,19. — Calc. : C, 82,75; H, 8,04.

⁽⁴⁸⁾ A. GHARD et G. SANDULESCO, *Helv. Chim. Acta*, 1936, **19**, 1005.

⁽⁴⁹⁾ WOODS et BRAMER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2246.

Phényluréthane : F (à partir de l'alcool) : 80°.

Bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques : allénique : 1 960 cm^{-1} ; alcoolique : 3 330 cm^{-1} .

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les résultats nouveaux apportés par ce travail peuvent être groupés et résumés ainsi :

1° L'hydrogène sulfuré s'additionne aux cétones α - α' diacétyléniques de la même façon que l'eau ou les amines primaires. Il en résulte des « thiopyrones » transformables en dithiopyrones.

2° L'oxydation dans des conditions bien déterminées des glycols diastéréoisomères : $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CHOH} - \text{C}_6\text{H}_5$ conduit au dibenzoyl-allène : $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH} = \text{C} = \text{CH} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5$, premier exemple de dicétone allénique.

Celui-ci subit une étrange dimérisation.

3° L'addition des amines primaires au dibenzoyl-allène forme un adduct dont la déshydratation engendre une « iminopyrone », fonction inconnue jusqu'ici.

4° L'action en milieu acide des amines secondaires sur le dibenzoyl-allène constitue une nouvelle synthèse des sels de pyrylium quaternaires d'où l'on peut passer aux pyridines correspondantes.

5° Les amides dialcoylées à l'azote se condensent aux magnésiens propargyliques et le résultat de cette action est fort complexe. Selon l'homologue choisi, on aboutit à des cétones β acétyléniques, à des cétones α -alléniques (par transposition d'un radical carboné), à une dicétone- β ou à l'une de ses imines, les trois dernières réactions impliquant une transposition propargylique.

6° L'étude des propriétés des cétones α -alléniques ainsi synthétisées a été amorcée ; en particulier leur réduction est une seconde synthèse des alcools α -alléniques dont on ne connaissait qu'un représentant. Ces alcools s'isomérisent en cétones α -éthyléniques par migration allylique de l'hydroxyle.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
PARTIE THÉORIQUE	2
PARTIE EXPÉRIMENTALE	23
<i>Chapitre premier.</i> — Addition de l'hydrogène sulfuré sur les cétones α - α' diacétyléniques	
	23
1) Matières premières	23
2) Thio-1 pyrones-4.	24
3) Dithio-pyrones-4.	25
<i>Chapitre II.</i> — Le dibenzoyl-allène : ses réactions d'addition sur les amines primaires et secondaires : iminopyrones, sels de pyrylium et pyridines correspondantes	
	26
1) Matières premières	26
2) Diphényl-1-5 pentyne-2 ol-5 one-1	27
3) Dibenzoyl-allène	30
4) Condensation du dibenzoyl-allène avec les amines primaires aromatiques : iminopyrones	33
5) Condensation du dibenzoyl-allène avec les amines secondaires : sels de pyrylium et pyridines correspondantes.	37
<i>Chapitre III.</i> — Une nouvelle classe de cétones : cétones α -alléniques	
	41
1) Matières premières	41
2) Condensation du N-N-diméthylbenzamide sur les magnésiens α -acétyléniques	44
3) Condensation du N-N-diéthylacétamide sur les magnésiens α -acétyléniques	48
4) Condensation du N-N-diméthylformamide sur les magnésiens α -acétyléniques	49
5) Etude des cétones aromatiques α -alléniques.	49
6) Réduction des cétones α -alléniques : alcools α -alléniques.	52
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	55

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Application des mesures d'intensité
des bandes infra-rouges
à la structure moléculaire.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 10 janvier 1958.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

